

Notes de cours : Mécanique quantique 2

F. Brümmer

Département de Physique de la Faculté des Sciences, Université de Montpellier

Dernière mise à jour : 25 avril 2024

Table des matières

1	Les fondamentaux : Les postulats de la mécanique quantique	4
1.1	L'espace de Hilbert	4
1.2	Opérateurs	6
1.3	Mesures	8
1.4	Équation de Schrödinger	10
2	Les fondamentaux : Compléments et précisions	11
2.1	Écart type et principe d'incertitude	11
2.2	Un système physique exemplaire : le système à deux états	12
2.3	Représentations de position et d'impulsion	14
2.4	États propres généralisés	16
3	L'oscillateur harmonique	20
3.1	L'oscillateur harmonique quantique 1-dimensionnel	20
3.2	États cohérents	24
3.3	L'oscillateur harmonique quantique d -dimensionnel	27
4	Méthodes d'approximation	29
4.1	Approximation WKB	29
4.2	Théorie des perturbations indépendantes du temps sans dégénérescence	34
4.3	Théorie des perturbations indépendantes du temps avec dégénérescence	40
5	Le moment cinétique en mécanique quantique	41
5.1	Potentiel central et moment cinétique orbital	41
5.2	Algèbre du moment cinétique	44
5.3	Moment cinétique orbital dans la représentation de position	47
5.4	Composition de moments cinétiques	48
6	L'atome d'hydrogène	51
6.1	Équation de Schrödinger pour un potentiel central	51
6.2	Puits de potentiel sphérique infini	52
6.3	Potentiel de Coulomb	53
6.4	Effet Stark	58
6.5	Structure fine	60
6.6	Effet Zeeman	62
7	Hamiltoniens dépendants du temps	65
7.1	Système à deux états avec un potentiel oscillatoire	65
7.2	Théorie des perturbations dépendantes du temps	68
7.3	Application : Absorption dans un champ de radiation classique	71
A	Sujets complémentaires	74

Introduction

Ces notes de cours ont été rédigés dans le but d’accompagner les cours et les travaux dirigés de l’unité d’enseignement “Mécanique quantique 2” (HAP604P) en troisième année de la licence “Physique fondamentale” à la faculté des sciences de l’Université de Montpellier. Il n’y a pas de version définitive de ce document, il évoluera plutôt au fur et à mesure. Il contient sans doute toujours de nombreuses erreurs ; merci de me le signaler (felix.bruemmer@umontpellier.fr) si vous en trouvez.

Pour suivre ce 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 s’impose d’avoir suivi le cours et les TD précédents de “Mécanique quantique 1”, comportant une introduction plus élémentaire et plus illustrative aux notions de base de la physique quantique. Dans le présent cours, les fondamentaux seront 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. . .). Il ne convient alors pas comme première introduction au sujet.

Enfin, pour avertissement, 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. De 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
- Il y a beaucoup d’autres livres pédagogiques, plus ou moins introductoires

Deux textes mathématiquement rigoureuses (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'il est possible d'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 \mathbf{A} dans un système qui est dans l'état $|\psi\rangle$
 - les possibles valeurs de mesure sont les *valeurs propres* de \mathbf{A} ,
 - la *probabilité* d'obtenir la valeur de mesure λ est $\frac{\langle\psi|\mathbf{\Pi}_\lambda|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$, où $\mathbf{\Pi}_\lambda$ est l'*opérateur projecteur* sur le sous-espace de \mathcal{H} engendré par les vecteurs propres de \mathbf{A} avec valeur propre λ ,
 - ayant obtenu la valeur de mesure λ , l'état du système après la mesure devient $\mathbf{\Pi}_\lambda|\psi\rangle$.
4. L'évolution temporelle d'un système dans l'état $|\psi\rangle$ est décrite par l'*équation de Schrödinger*

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

où \mathbf{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.

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 $|\chi\rangle$ le nombre complexe $\langle \psi | \chi \rangle$, 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 $\langle \chi | \zeta \rangle |\psi\rangle$.

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 $|\psi\rangle$. Un facteur de phase complexe dans 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)

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

Dans la mécanique quantique on considère des espaces de Hilbert de dimension fini (avec un nombre fini de vecteurs de base) ainsi que de dimension infini (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 infini. 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)

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

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 Si \mathbf{A} est un opérateur sur \mathcal{H} , on définit l'*opérateur adjoint* \mathbf{A}^\dagger par

$$\langle \mathbf{A}^\dagger \chi | \psi \rangle = \langle \chi | \mathbf{A} \psi \rangle \quad \forall |\chi\rangle, |\psi\rangle \in \mathcal{H}. \quad (1.14)$$

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

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).

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

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

(Souvent on écrit $\mathbf{A}|\psi\rangle$ au lieu de $|\mathbf{A}\psi\rangle$ en notation de Dirac ; dans une expression comme $\langle \chi | \mathbf{A} | \psi \rangle$ il est entendu que \mathbf{A} agit sur la droite.)

Un opérateur \mathbf{U} est *unitaire* si $\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{1}$, où $\mathbf{1}$ 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

$$|\psi\rangle \rightarrow \mathbf{U}|\psi\rangle, \quad |\chi\rangle \rightarrow \mathbf{U}|\chi\rangle$$

on a

$$\langle \chi | \psi \rangle \rightarrow \langle \mathbf{U}\chi | \mathbf{U}\psi \rangle = \langle \chi | \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} | \psi \rangle = \langle \chi | \psi \rangle. \quad (1.16)$$

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

$$\|\mathbf{A}\| = \sup_{|\psi\rangle} \frac{\|\mathbf{A}\psi\|}{\|\psi\|}. \quad (1.17)$$

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 \mathbf{A} et \mathbf{B} est l'opérateur $[\mathbf{A}, \mathbf{B}]$ défini par

$$[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = \mathbf{A}\mathbf{B} - \mathbf{B}\mathbf{A}. \quad (1.18)$$

Exemples

1. Les opérateurs sur $\mathcal{H} = \mathbb{C}^n$ sont les matrices $n \times n$ complexes. La matrice adjointe à \mathbf{A} est $\mathbf{A}^\dagger = (\mathbf{A}^*)^\top$ (la matrice transposée conjuguée). Tout opérateur sur \mathbb{C}^n est borné.
2. L'opérateur $\frac{\partial}{\partial x}$ est un opérateur qui agit sur le sous-ensemble dense de $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$ donné par les fonctions infiniment dérivables à support compact³ :

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

On observe que $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi(x) = 0$ car ψ est de carré intégrable, et donc

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

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 $i\frac{\partial}{\partial x}$ 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

$$\mathbf{1} = \sum_n |e_n\rangle \langle e_n| \quad (1.19)$$

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

$$\sum_n |e_n\rangle \langle e_n | \psi \rangle = \sum_n c_n |e_n\rangle = |\psi\rangle \quad (1.20)$$

où on a utilisé éq. (1.5).

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.

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*

$$\{F, G\} = \sum_i \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} - \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial G}{\partial q_i}. \quad (1.21)$$

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

$$\{q_i, p_j\} = \delta_{ij}, \quad \{q_i, q_j\} = 0, \quad \{p_i, p_j\} = 0. \quad (1.22)$$

Selon le *principe de correspondance* les observables quantiques \mathbf{F} et \mathbf{G} qui correspondent aux observables classiques F et G vérifient la relation

$$[\mathbf{F}, \mathbf{G}] = i\hbar \{F, G\} \quad (1.23)$$

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

$$[\mathbf{X}_i, \mathbf{P}_j] = i\hbar \delta_{ij}, \quad [\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j] = 0, \quad [\mathbf{P}_i, \mathbf{P}_j] = 0. \quad (1.24)$$

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 \mathbf{A} l'opérateur hermitien associé à une observable physique. L'ensemble des possibles valeurs mesurées pour cette observable est le *spectre* de \mathbf{A} = l'ensemble de ses *valeurs propres*.

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

$$\mathbf{A}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle. \quad (1.25)$$

Ce vecteur s'appelle *vecteur propre*. En mécanique quantique on parle également des *états propres* si \mathcal{H} est l'espace de Hilbert dont les vecteurs représentent les états d'un système physique.

L'ensemble des vecteurs propres de \mathbf{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 à un préfacteur près il n'existe qu'un seul vecteur propre correspondant à la 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 :

- Si \mathbf{A} est hermitien, alors les valeurs propres de \mathbf{A} sont réelles.
- Si $|\psi\rangle$ est vecteur propre de l'opérateur hermitien \mathbf{A} avec valeur propre λ et $|\chi\rangle$ est vecteur propre de \mathbf{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

4. Le sens précis de l'éq. (1.23) 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. (1.23) pourra être valide asymptotiquement lorsque $\hbar \rightarrow 0$.

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 ne se posera pas trop de questions pourquoi certains opérateurs sont diagonalisables tant que d’autres ne le sont pas.

- *Diagonalisation simultanée* : Si \mathbf{A} et \mathbf{B} sont diagonalisables et vérifient $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = 0$, alors il existe une base de vecteurs qui sont à la fois des vecteurs propres de \mathbf{A} et de \mathbf{B} .

Projecteurs

Un opérateur hermitien $\mathbf{\Pi}$ qui vérifie $\mathbf{\Pi}^2 = \mathbf{\Pi}$ 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

$$\mathbf{\Pi} = \sum_m |\hat{e}_m\rangle\langle\hat{e}_m| \quad (1.26)$$

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 :

$$P(\lambda) \equiv P(\text{trouver la valeur propre } \lambda \text{ lors d’une mesure de l’observable } \mathbf{A}) = \frac{\langle\psi|\mathbf{\Pi}_\lambda|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad (1.27)$$

où $\mathbf{\Pi}_\lambda$ est l’opérateur projecteur sur l’espace des états propres de \mathbf{A} à valeur propre λ . En particulier, en supposant que cet espace soit engendré par $\{|\hat{e}_m\rangle\} \subset \{|e_n\rangle\}$:

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

$$|\psi\rangle = \sum_m c_m |\hat{e}_m\rangle, \quad (1.28)$$

et donc

$$\mathbf{\Pi}_\lambda |\psi\rangle = \sum_{lm} |\hat{e}_l\rangle\langle\hat{e}_l| c_m |\hat{e}_m\rangle = \sum_{lm} c_m \delta_{lm} |\hat{e}_l\rangle = \sum_m c_m |\hat{e}_m\rangle = |\psi\rangle \quad (1.29)$$

d’où

$$P(\lambda) = 1. \quad (1.30)$$

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 \mathbf{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 \mathbf{A} est diagonal, alors

$$\sum_\lambda \mathbf{\Pi}_\lambda = \mathbf{1} \quad \Rightarrow \quad \sum_\lambda P(\lambda) = \sum_\lambda \frac{\langle\psi|\mathbf{\Pi}_\lambda|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = 1. \quad (1.31)$$

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

$$\langle\mathbf{A}\rangle = \sum_\lambda \lambda P(\lambda) = \sum_\lambda \frac{\langle\psi|\lambda\mathbf{\Pi}_\lambda|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad (1.32)$$

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

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \frac{\langle \psi | \mathbf{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (1.33)$$

Après une mesure, le système se trouve dans un état propre $\mathbf{\Pi}_{\lambda} |\psi\rangle$ 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* \mathbf{H} est obtenu du hamiltonien classique par le principe de correspondance. Il représente l'observable d'*énergie totale* du système (si \mathbf{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 . Le hamiltonien classique est

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) \quad (1.34)$$

ce qui se traduit en mécanique quantique comme

$$\mathbf{H} = \frac{\vec{\mathbf{P}}^2}{2m} + V(\vec{\mathbf{X}}). \quad (1.35)$$

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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \mathbf{H} |\psi\rangle \quad (1.36)$$

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

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} t} |\psi(0)\rangle. \quad (1.37)$$

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*

$$\mathbf{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (1.38)$$

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 \mathbf{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 \mathbf{A} un opérateur hermitien qui ne dépend pas du temps, alors sa moyenne quantique $\langle \mathbf{A} \rangle$ vérifie l'équation

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{A} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{A}, \mathbf{H}] \rangle. \quad (1.39)$$

En particulier, si $[\mathbf{A}, \mathbf{H}] = 0$ alors $\langle \mathbf{A} \rangle$ 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 \mathbf{A} . Une mesure de \mathbf{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 (ce qui est une des valeurs propres de l'hamiltonien). On dira donc que cet électron est d'énergie E_0 .

Supposons que l'expérimentateur mesure ensuite une deuxième observable \mathbf{B} . Une mesure de \mathbf{B} changera l'état du système et produira un résultat indéterminé (sauf si le système était déjà dans un état propre de \mathbf{B} , mais en général les états propres de \mathbf{A} et de \mathbf{B} seront différents). Après avoir mesuré \mathbf{B} , le système se trouve dans un état propre de \mathbf{B} caractérisé par une des valeurs propres de \mathbf{B} ; par contre le résultat de toute mesure suivante de \mathbf{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 devient incertaine : Si ensuite on mesure de nouveau l'énergie, le résultat ne sera plus E_0 avec certitude.

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 \mathbf{A} un opérateur hermitien, alors on écrit

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

pour la moyenne de \mathbf{A} dans cet état (voir éq. (1.33)); de plus on définit l'*écart type*

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

Montrons que $\langle \mathbf{A}^2 \rangle - \langle \mathbf{A} \rangle^2$ est réel et ≥ 0 (et alors $\Delta \mathbf{A}$ l'est aussi) : Pour un vecteur $|\psi\rangle$ quelconque,

on note que l'opérateur $\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle \mathbf{1}$ est hermitien car

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

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

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

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 \mathbf{A} et \mathbf{B} et pour un état quelconque,

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

La preuve de cette inéquation est laissée en exercice. Ici on ne mentionnera que quelques implications :

- Si $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = 0$, alors il est possible de simultanément diagonaliser \mathbf{A} et \mathbf{B} , et donc les états propres de \mathbf{A} et de \mathbf{B} se correspondent. Dans ce cas il est alors possible de connaître les valeurs de mesure de \mathbf{A} et de \mathbf{B} à la fois avec certitude ($\Delta \mathbf{A} = \Delta \mathbf{B} = 0$).
- Si $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] \neq 0$, 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* \mathbf{X} et *quantité de mouvement* \mathbf{P} . Pour une particule dans une dimension, selon éq. (1.24)

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

et donc

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

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 le moment cinétique de la particule, 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 \mathbf{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 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 .

L'explication en mécanique quantique est que les opérateurs \mathbf{S}_y et \mathbf{S}_z ne commutent pas; les observables sont complémentaires. Après une mesure de \mathbf{S}_y , un atome qui était dans un état propre de \mathbf{S}_z

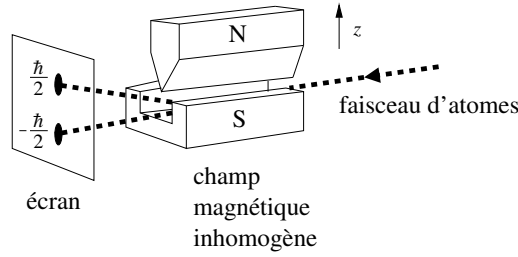


FIGURE 2.1 – Schéma d'un appareil de Stern-Gerlach. Le champ magnétique inhomogène fait dévier les trajectoires des atomes d'un faisceau initialement non polarisé, selon leur spin en direction des z de $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$.

avec valeur propre $S_z = +\frac{\hbar}{2}$ ne le sera plus. Il est désormais dans un état propre de S_y avec valeur propre soit $+\frac{\hbar}{2}$ soit $-\frac{\hbar}{2}$. Dans chacun de ces deux états, la valeur de S_z n'est pas déterminée. Voir fig. 2.2 pour illustration.

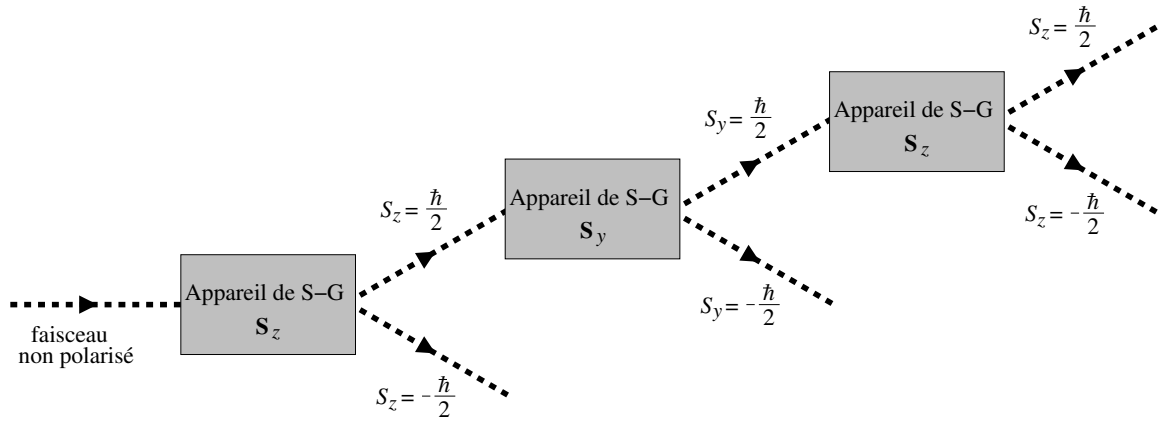


FIGURE 2.2 – Trois appareils de Stern-Gerlach en série. Le premier mesure μ_z et produit alors deux faisceaux avec $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$. Le deuxième mesure μ_y et produit aussi deux faisceaux avec $S_y = \pm \frac{\hbar}{2}$. Le troisième mesure de nouveau μ_z et produit encore deux faisceaux 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.

Précisons 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 $\mathbb{C}\mathbb{P}^1$ avec la géométrie d'une 2-sphère S^2 , la *sphère de Bloch*. Cette structure géométrique est illustrée en choisissant de représenter 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

$$\mathbf{S}_x = \frac{\hbar}{2}\sigma^1, \quad \mathbf{S}_y = \frac{\hbar}{2}\sigma^2, \quad \mathbf{S}_z = \frac{\hbar}{2}\sigma^3. \quad (2.11)$$

- Les deux vecteurs de base canoniques $|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ sont alors des états propres de \mathbf{S}_z avec valeurs propres $\pm \frac{\hbar}{2}$.
- On trouve facilement que les valeurs propres de \mathbf{S}_x et \mathbf{S}_y sont également $\pm \frac{\hbar}{2}$ (comme il faut : représenter $\mathbf{S}_{x,y,z}$ 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 \mathbf{S}_z , il faut donc trouver 0 en moyenne. Mais les seules valeurs de mesure possibles sont les valeurs propres de \mathbf{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 \mathbf{S}_z , la moitié des atomes avec $S_z = +\frac{\hbar}{2}$ est dans l'état $|\uparrow\rangle$ et l'autre moitié avec $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ est dans l'état $|\downarrow\rangle$.
- Si on ne garde que les atomes dans l'état $|\uparrow\rangle$ et on mesure ensuite \mathbf{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 \mathbf{S}_y , la probabilité de trouver $\pm \frac{\hbar}{2}$ lors d'une mesure de \mathbf{S}_z est aussi $\frac{1}{2}$ respectivement (\rightarrow exercices).

2.3 Représentations de position et d'impulsion

Dans cette section, on étudiera les représentations des opérateurs de position $\vec{\mathbf{X}}$ et de quantité de mouvement $\vec{\mathbf{P}}$ et de ses commutateurs dits *canoniques*. Pour simplifier la discussion, on va dans un premier temps regarder le cas 1-dimensionnel. Selon éqs. (1.24) on a

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

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

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

les opérateurs hermitiens dont l'action est donnée par

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

vérifient les commutateurs canoniques.¹

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).

La représentation d'éq. (2.14) des opérateurs \mathbf{X} et \mathbf{P} , où \mathbf{X} agit par multiplication avec x et \mathbf{P} agit par différenciation sur des fonctions, s'appelle la *représentation de position* (ou parfois “représentation \mathbf{X} ”). Une fonction $\psi(x)$ normalisée qui représente un état $|\psi\rangle$ s'appelle *fonction d'onde*. Son interprétation physique est que, pour une particule qui se déplace en une dimension, la probabilité que la particule se trouve dans la région $D \subset \mathbb{R}$ est

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

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 y a d'autres espaces de Hilbert \mathcal{H} avec d'autres représentations de \mathbf{X} et \mathbf{P} ? Notons que

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

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

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

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

d'où, en utilisant l'inégalité triangulaire,

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

Le *théorème de Stone – von Neumann* classifie dans un 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 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 \mathbf{P} et \mathbf{X} est forcément l'espace $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$ (ou un espace de Hilbert isomorphe).

Représentation d'impulsion

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

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

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 $\tilde{D} \subset \mathbb{R}$ est

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

On parle de la *représentation d'impulsion* (ou parfois de la “représentation \mathbf{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

$$\mathbf{X}_i \psi(\vec{x}) = x_i \psi(\vec{x}), \quad \mathbf{P}_i \psi(\vec{x}) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i} \psi(\vec{x}) \quad (2.23)$$

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

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

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

$$\mathbf{X}_i \tilde{\psi}(\vec{p}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_i} \tilde{\psi}(\vec{p}), \quad \mathbf{P}_i \tilde{\psi}(\vec{p}) = p_i \tilde{\psi}(\vec{p}). \quad (2.25)$$

avec

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

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 \mathbf{P} et \mathbf{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 \mathbf{X} et de \mathbf{P} ? Cela pose problème 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 \mathbf{P} aurait une position maximalelement 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 \mathbf{X} serait maximalelement 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 \mathbf{P} et \mathbf{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 \mathbf{P} et \mathbf{X} dans la représentation de position.

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

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

La solution générale de cette équation est

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

avec une constante A . 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 \mathbf{P} ne sont pas normalisables, elles ne sont pas des éléments de l'espace de Hilbert \mathcal{H} .

- Quant à \mathbf{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

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

Il faudrait alors que $\psi_{x'}(x) = 0$ sauf si $x = x'$. Une fonction qui est zéro partout sauf à 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 \mathbf{P} et \mathbf{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 \mathbf{P} et \mathbf{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 générale,

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

Exemples :

- À tout vecteur $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ correspond une distribution par le produit scalaire, voir p. 5. 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. Encore, 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 $|\phi\rangle$, 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 \mathbf{A} sur une distribution $\langle f|$ par une autre distribution $\langle \mathbf{A}f|$ qui de son tour est définie par de l'action de \mathbf{A}^\dagger sur les vecteurs $|\phi\rangle$:

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

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 (et ceux entre vecteurs et vecteurs bien sûr) sont définis en général. 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).

L'utilité de ce formalisme est qu'il nous permet de représenter les états propres de \mathbf{P} et \mathbf{X} par des distributions et d'en donner les formes explicites dans la représentation de position.

- Quant à \mathbf{P} , on a déjà trouvé les fonctions propres de l'opérateur $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$; les états propres généralisés $|p\rangle$ de \mathbf{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 \mathbf{X} , notons qu'un état propre $\langle x'|$ de \mathbf{X} avec valeur propre x' doit vérifier

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

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

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

car

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

L'état propre généralisé $|x'\rangle$ de \mathbf{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 \mathbf{P} et \mathbf{X} est *continu* et pas discret : tout nombre réel est une valeur propre..

On a les relations d'"orthogonalité"

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

et de "complétude" ou "fermeture" ou "décomposition de l'identité"

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

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

généralisant les relations d'éq. (1.4) et d'éq. (1.19) 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 des fonctions 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

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

La représentation dans l'espace de positions de $|x\rangle$ et $|p\rangle$ nous permet en fait 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

$$\begin{aligned} P(\text{mesurer } x \in D) &= \int_D dx P(x) = \int_D dx \langle \psi | \mathbf{1}_x | \psi \rangle = \int_D dx \langle \psi | x \rangle \langle x | \psi \rangle \\ &= \int_D dx \psi^*(x) \psi(x), \end{aligned} \quad (2.45)$$

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,

$$\vec{\mathbf{X}}|\vec{x}'\rangle = \vec{x}'|\vec{x}'\rangle \quad \Leftrightarrow \quad \vec{x} \delta^{(d)}(\vec{x} - \vec{x}') = \vec{x}' \delta^{(d)}(\vec{x} - \vec{x}') \quad \forall \vec{x}, \quad (2.46)$$

$$\vec{\mathbf{P}}|\vec{p}\rangle = \vec{p}|\vec{p}\rangle \quad \Leftrightarrow \quad -i\hbar \vec{\nabla} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} = \vec{p} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} \quad \forall \vec{x}. \quad (2.47)$$

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

$$\int d^d x \delta^{(d)}(\vec{x} - \vec{x}') \phi(\vec{x}) = \phi(\vec{x}'). \quad (2.48)$$

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

Étant donné un potentiel $V(x)$ générique pour une particule classique de masse m qui se déplace dans une dimension, proche d'un minimum 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 $V'(x_0) = 0$ si 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.

Oscillateur quantique

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

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \mathbf{X}^2. \quad (3.5)$$

On cherche les états propres $|\psi_n\rangle$ de \mathbf{H} et les valeurs propres E_n correspondantes, c.-à-d. on souhaite résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\mathbf{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle. \quad (3.6)$$

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 \mathbf{X} et \mathbf{P} .

Pour commencer on définit les opérateurs

$$\mathbf{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\mathbf{X} + \frac{i}{m\omega} \mathbf{P} \right), \quad \mathbf{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\mathbf{X} - \frac{i}{m\omega} \mathbf{P} \right) \quad (3.7)$$

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

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

et donc, avec le commutateur canonique $[\mathbf{X}, \mathbf{P}] = i\hbar$ (voir éq. (1.24))

$$[\mathbf{a}, \mathbf{a}^\dagger] = \mathbf{1}. \quad (3.9)$$

Avec les relations inverses

$$\mathbf{X} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\mathbf{a}^\dagger + \mathbf{a}), \quad \mathbf{P} = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (\mathbf{a}^\dagger - \mathbf{a}) \quad (3.10)$$

le hamiltonien éq. (3.5) peut s'écrire

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar\omega}{4} (\mathbf{a}^\dagger - \mathbf{a})^2 + \frac{\hbar\omega}{4} (\mathbf{a}^\dagger + \mathbf{a})^2 = \frac{\hbar\omega}{2} (\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} + \mathbf{a} \mathbf{a}^\dagger) = \frac{\hbar\omega}{2} (\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} + \underbrace{\mathbf{a} \mathbf{a}^\dagger - \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a}}_{[\mathbf{a}, \mathbf{a}^\dagger]} + \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a}) \quad (3.11)$$

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

$$\mathbf{H} = \hbar\omega \left(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} + \frac{1}{2} \right). \quad (3.12)$$

Il convient de définir l'opérateur \mathbf{N} par

$$\mathbf{N} = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} \quad (3.13)$$

et d'écrire le hamiltonien comme

$$\mathbf{H} = \hbar\omega \left(\mathbf{N} + \frac{1}{2} \right). \quad (3.14)$$

Les vecteurs propres de \mathbf{H} sont identiques à ceux de \mathbf{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 \mathbf{N} .

Proposition 1 : Toutes les valeurs propres ν de \mathbf{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

$$\nu = \nu \langle \psi_\nu | \psi_\nu \rangle = \langle \psi_\nu | \nu | \psi_\nu \rangle = \langle \psi_\nu | \mathbf{N} | \psi_\nu \rangle = \langle \psi_\nu | \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} | \psi_\nu \rangle = \langle \mathbf{a} \psi_\nu | \mathbf{a} \psi_\nu \rangle = \| \mathbf{a} \psi_\nu \|^2 \geq 0. \quad (3.15)$$

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 $\mathbf{a}|\psi_\nu\rangle = 0$. (On note que $\nu = 0$ dans ce cas.)

Preuve :

On a

$$\mathbf{N}\mathbf{a}|\psi_\nu\rangle = \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}\mathbf{a}|\psi_\nu\rangle = \left(\underbrace{[\mathbf{a}^\dagger, \mathbf{a}]}_{=-1} + \mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger\right)\mathbf{a}|\psi_\nu\rangle = -\mathbf{a}|\psi_\nu\rangle + \underbrace{\mathbf{a}\mathbf{N}|\psi_\nu\rangle}_{=\nu|\psi_\nu\rangle} = (-1 + \nu)\mathbf{a}|\psi_\nu\rangle \quad (3.16)$$

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 naturels¹ $n \in \mathbb{N}$.

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 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 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 vraie : 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

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (3.17)$$

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 Proposition 2, on écrit

$$\mathbf{N}\mathbf{a}^\dagger|\psi_n\rangle = \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger|\psi_n\rangle = \mathbf{a}^\dagger([\mathbf{a}, \mathbf{a}^\dagger] + \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a})|\psi_n\rangle = \mathbf{a}^\dagger(\mathbf{1} + \mathbf{N})|\psi_n\rangle = (1 + n)\mathbf{a}^\dagger|\psi_n\rangle. \quad (3.18)$$

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. (3.17), 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 :

La fonction d'onde de cet état doit vérifier une équation différentielle ordinaire de premier ordre :

$$\mathbf{a}|\psi_0\rangle = 0 \Leftrightarrow \left(x + \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx} \right) \psi_0(x) = 0. \quad (3.19)$$

D'après le théorème de Cauchy-Lipschitz, il existe une solution de cette équation qui est unique à une constante près. Par un calcul direct on vérifie que la solution est

$$\psi_0(x) = A \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) \quad (3.20)$$

1. On inclut 0 dans la définition de \mathbb{N} .

avec A une constante d'intégration. Observons que ψ_0 est bien normalisable (c.-à-d. $\int |\psi_0(x)|^2 dx$ converge, 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 \mathbf{a}^\dagger sur $|\psi_0\rangle$. De la même manière on peut montrer qu'ils sont également non dégénérés.

Il est pratique commune 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 l'état fondamental du système et pas le vecteur nul de l'espace de Hilbert !

En résumé :

- Le spectre de \mathbf{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 E_n .
- L'état fondamental $|0\rangle$ avec énergie $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$ est état propre de l'opérateur d'annihilation \mathbf{a} avec valeur propre 0. Sa fonction d'onde est une fonction gaussienne donnée par éq. (3.20).
- Les opérateurs d'échelle \mathbf{a} et \mathbf{a}^\dagger permettent de passer d'un état propre à un autre :

$$\mathbf{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad (\text{si } n \neq 0), \quad \mathbf{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle. \quad (3.21)$$

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

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\mathbf{a}^\dagger)^n|0\rangle. \quad (3.22)$$

Ici les facteurs de normalisation s'ensuivent du fait que $\langle n|\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}|n\rangle = \langle \mathbf{N} \rangle = n$ et que $\langle n|\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger|n\rangle = \langle \mathbf{N} + \mathbf{1} \rangle = n + 1$.

Dans la représentation de position, on trouve en fait que les fonctions d'onde des états excités sont données par les *fonctions d'Hermite* $\psi_n(x)$:

$$\langle x|n\rangle = \psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right), \quad (3.23)$$

avec les *polynômes d'Hermite* définis par

$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2}. \quad (3.24)$$

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 constant :

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\mathbf{X}^2 + q\mathcal{E}\mathbf{X}. \quad (3.25)$$

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

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

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\mathbf{X}'^2 - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}. \quad (3.26)$$

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

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}. \quad (3.27)$$

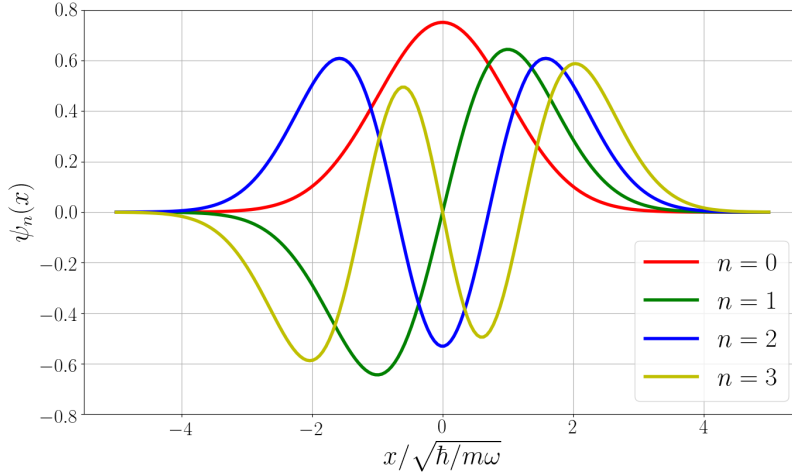


FIGURE 3.1 – Premières fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique.

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

Le moment dipolaire du système est $p = \langle q\mathbf{X} \rangle$:

$$p = \langle n|q\mathbf{X}|n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_n^*(x') qx \psi_n(x') = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_n^*(x') q \left(x' - \frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2} \right) \psi_n(x') = -\frac{q^2\mathcal{E}}{m\omega^2}. \quad (3.28)$$

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

$$\alpha = \frac{p}{\mathcal{E}} = -\frac{q^2}{m\omega^2}. \quad (3.29)$$

3.2 États cohérents

Un *état cohérent* est défini comme état propre de l'opérateur d'annihilation \mathbf{a} . On a donc

$$\mathbf{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle, \quad \alpha \in \mathbb{C}. \quad (3.30)$$

Notons que α n'est pas nécessairement réel car \mathbf{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 $\{|n\rangle\}$ de l'hamiltonien, comme

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle. \quad (3.31)$$

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

$$\mathbf{a} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha^n \sqrt{n}}{\sqrt{n!}} |n-1\rangle = \alpha \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha^{n-1}}{\sqrt{(n-1)!}} |n-1\rangle = \alpha \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle. \quad (3.32)$$

Pour démontrer que l'état $|\alpha\rangle$ défini par éq. (3.31) est normalisé, on utilise que $\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$ et alors

$$\langle \alpha|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^{*m}}{\sqrt{m!}} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \langle m|n\rangle = e^{-|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = e^{-|\alpha|^2} e^{|\alpha|^2} = 1. \quad (3.33)$$

Notons que l'état $|0\rangle$ peut désigner et 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) :

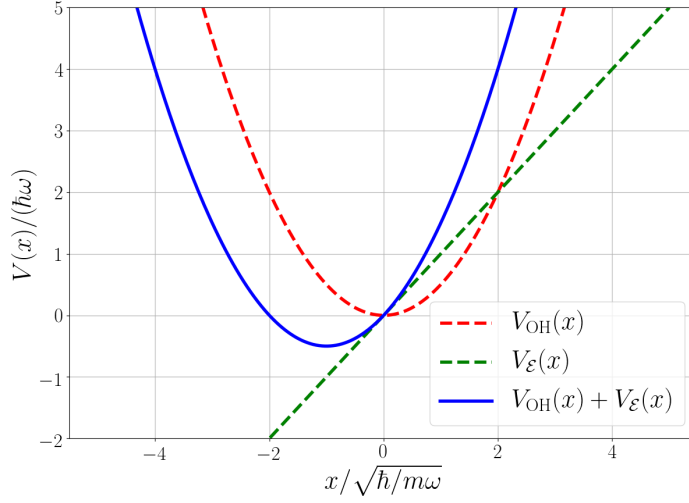


FIGURE 3.2 – Le potentiel d’un oscillateur harmonique polarisé par un champ électrique. En rouge, $V_{\text{OH}} = \frac{m\omega^2}{2}x^2$; en vert, $V_{\mathcal{E}} = \mathcal{E}qx$; en bleu, le potentiel total.

- 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

$$(\Delta\mathbf{X})(\Delta\mathbf{P}) = \frac{\hbar}{2}. \quad (3.34)$$

- 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

$$\mathbf{1} = \int \frac{d\alpha d\alpha^*}{2\pi i} |\alpha\rangle\langle\alpha|, \quad d\alpha d\alpha^* = 2i d(\text{Re } \alpha) d(\text{Im } \alpha). \quad (3.35)$$

- 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 du 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

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{\alpha\mathbf{a}^\dagger} |0\rangle \quad (3.36)$$

car, après développement de l’exponentielle,

$$e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{\alpha\mathbf{a}^\dagger} |0\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \underbrace{\frac{(\mathbf{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle}_{=|n\rangle} = |\alpha\rangle \quad (\text{voir éqs. (3.22) et (3.31)}). \quad (3.37)$$

Pour trouver la fonction d’onde d’un état cohérent dans la représentation de position, notons que $\langle x|\mathbf{P}|\psi\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\langle x|\psi\rangle$ et donc

$$\alpha\langle x|\alpha\rangle = \langle x|\mathbf{a}|\alpha\rangle = \left\langle x \left| \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\mathbf{X} + \frac{i}{m\omega} \mathbf{P} \right) \right| \alpha \right\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x + \frac{\hbar}{m\omega} \frac{\partial}{\partial x} \right) \langle x|\alpha\rangle \quad (3.38)$$

alors la fonction d'onde vérifie l'équation différentielle

$$\left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \frac{\partial}{\partial x} - \alpha \right) \langle x|\alpha \rangle = 0. \quad (3.39)$$

La solution générale de cette équation est

$$\langle x|\alpha \rangle = A \exp\left(-\frac{\hbar(x-\bar{x})^2}{2m\omega} + ikx\right), \quad \bar{x} = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \operatorname{Re} \alpha, \quad k = \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} \operatorname{Im} \alpha \quad (3.40)$$

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

Enfin on va étudier l'évolution temporelle des états cohérents. Il se trouve que, contrairement au cas d'un paquet d'onde gaussien dans un potentiel constant (voir exercices), dans le potentiel de l'oscillateur harmonique, la fonction d'onde ne se dissipe pas avec le temps, mais elle gardera sa cohérence. Pour montrer cela, supposons qu'un système soit dans l'état cohérent $|\alpha\rangle$ à $t = 0$, alors son état à un t quelconque sera donné par

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}t\right) |\alpha\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}t\right) \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2} + \alpha \mathbf{a}^\dagger\right) |0\rangle. \quad (3.41)$$

Ici on a utilisé la représentation éq. (3.36). Pour simplifier cette expression, on ne peut pas simplement combiner les exponentielles en ajoutant les exposants car les opérateurs \mathbf{H} et \mathbf{a}^\dagger ne commutent pas. Mais, sachant que $[\mathbf{H}, \mathbf{a}^\dagger] = \hbar\omega \mathbf{a}^\dagger$ et donc

$$\left[-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}t, \alpha \mathbf{a}^\dagger\right] = -i\omega t \alpha \mathbf{a}^\dagger, \quad (3.42)$$

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

$$\exp(\mathbf{A}) \exp(\mathbf{B}) \exp(-\mathbf{A}) = \exp(\exp(c) \mathbf{B}). \quad (3.43)$$

On écrit donc

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}t\right) |\alpha\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}t\right) \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2} + \alpha \mathbf{a}^\dagger\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}t - \frac{i\omega}{2}t\right) |0\rangle \quad (3.44)$$

où on a utilisé que $(\mathbf{H} - \frac{\hbar\omega}{2}) |0\rangle = 0$. Ensuite on applique éq. (3.43) avec $\mathbf{A} = -\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}t$, $\mathbf{B} = \alpha \mathbf{a}^\dagger$ et $c = -i\omega t$:

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}t\right) |\alpha\rangle = \exp\left(-\frac{i\omega}{2}t\right) \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2} + \exp(-i\omega t) \alpha \mathbf{a}^\dagger\right) |0\rangle = e^{-\frac{i\omega}{2}t} |e^{-i\omega t} \alpha\rangle. \quad (3.45)$$

On conclut alors qu'au temps t l'état est toujours un état cohérent mais avec valeur propre

$$\alpha(t) = e^{-i\omega t} \alpha(0). \quad (3.46)$$

La fonction d'onde éq. (3.40) devient

$$\begin{aligned} \langle x|\alpha(t)\rangle &= A \exp\left(-\frac{\hbar(x-\bar{x}(t))^2}{2m\omega} + ik(t)x - \frac{i\omega}{2}t\right), \\ \bar{x}(t) &= \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} (\operatorname{Re} \alpha(0) \cos(\omega t) + \operatorname{Im} \alpha(0) \sin(\omega t)), \\ k(t) &= \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} (\operatorname{Im} \alpha(0) \cos(\omega t) - \operatorname{Re} \alpha(0) \sin(\omega t)). \end{aligned} \quad (3.47)$$

Les états cohérents trouvent leurs applications, par exemple, dans le domaine de l'optique quantique et de la physique du laser (description des systèmes bosoniques aux grands nombres d'occupation). Ses généralisations sont importantes dans la physique mathématique.

3.3 L'oscillateur harmonique quantique d -dimensionnel

Définition : Produit tensoriel entre deux espaces de Hilbert

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*)

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle \otimes (\alpha|\psi_2\rangle + |\phi_2\rangle) &= \alpha|\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle + |\psi_1\rangle \otimes |\phi_2\rangle, \\ (\alpha|\psi_1\rangle + |\phi_1\rangle) \otimes |\psi_2\rangle &= \alpha|\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle + |\psi_1\rangle \otimes |\phi_2\rangle. \end{aligned} \quad (3.48)$$

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

$$\left\langle (|v\rangle \otimes |w\rangle) \middle| (|v'\rangle \otimes |w'\rangle) \right\rangle = \langle v|v'\rangle \langle w|w'\rangle \quad \forall |v\rangle, |v'\rangle \in \mathcal{H}_1, |w\rangle, |w'\rangle \in \mathcal{H}_2. \quad (3.49)$$

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

$$(\mathbf{A} \otimes \mathbf{B})(|v\rangle \otimes |w\rangle) = (\mathbf{A}|v\rangle) \otimes (\mathbf{B}|w\rangle). \quad (3.50)$$

L'action de $\mathbf{A} \otimes \mathbf{B}$ 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

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{P}_1^2 + \mathbf{P}_2^2}{2m} + \frac{m}{2} (\omega_1^2 \mathbf{X}_1^2 + \omega_2^2 \mathbf{X}_2^2). \quad (3.51)$$

Cet hamiltonien est facile à diagonaliser parce que il est la somme des hamiltoniens de deux oscillateurs 1-dimensionnels \mathbf{H}_1 et \mathbf{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. (3.51) est donné par

$$|n_1 n_2\rangle \equiv |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2. \quad (3.52)$$

On peut maintenant écrire le hamiltonien d'éq. (3.51) comme opérateur agissant sur l'espace de Hilbert $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_1 \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes \mathbf{H}_2 = \frac{\mathbf{P}_1^2 \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes \mathbf{P}_2^2}{2m} + \frac{m}{2} (\omega_1^2 \mathbf{X}_1^2 \otimes \mathbf{1} + \omega_2^2 \mathbf{1} \otimes \mathbf{X}_2^2). \quad (3.53)$$

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

$$\begin{aligned} \mathbf{H}|n_1 n_2\rangle &= \mathbf{H}(|n_1\rangle \otimes |n_2\rangle) = \mathbf{H}_1|n_1\rangle \otimes \mathbf{1}|n_2\rangle + \mathbf{1}|n_1\rangle \otimes \mathbf{H}_2|n_2\rangle \\ &= \hbar\omega_1 \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle + |n_1\rangle \otimes \hbar\omega_2 \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) |n_2\rangle \\ &= \hbar \left(\omega_1 \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) + \omega_2 \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) \right) |n_1 n_2\rangle \end{aligned} \quad (3.54)$$

ce qui montre que $|n_1 n_2\rangle$ est en fait vecteur propre de \mathbf{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 \mathbf{H}_1 et \mathbf{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 :

$$\psi_{n_1 n_2}(x_1, x_2) = \psi_{n_1}(x_1) \psi_{n_2}(x_2). \quad (3.55)$$

Plus que deux dimensions

Le hamiltonien d'un oscillateur d -dimensionnel est

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^d \mathbf{P}_i^2 + \frac{m}{2} \sum_{i=1}^d \omega_i \mathbf{X}_i^2. \quad (3.56)$$

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 :

$$|n_1 n_2 \dots n_d\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_d\rangle. \quad (3.57)$$

Les valeurs propres correspondantes de \mathbf{H} sont

$$E_{n_1 \dots n_d} = \hbar \sum_{i=1}^d \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad (3.58)$$

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 $\omega_2 = \omega_1 = \omega$) :

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{P}_1^2 + \mathbf{P}_2^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} (\mathbf{X}_1^2 + \mathbf{X}_2^2). \quad (3.59)$$

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 \mathbf{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 \mathbf{H} avec valeur propre $\hbar\omega(n+1)$, $(n+1)$ -fois dégénérée.

Un état propre de \mathbf{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 \mathbf{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 \mathbf{L} défini par

$$\mathbf{L} = \mathbf{X}_1 \mathbf{P}_2 - \mathbf{X}_2 \mathbf{P}_1. \quad (3.60)$$

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

$$\mathbf{L} = i\hbar (\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2^\dagger - \mathbf{a}_1^\dagger \mathbf{a}_2). \quad (3.61)$$

Les états propres communs à \mathbf{H} et \mathbf{L} peuvent se construire à partir des états propres communs à \mathbf{H}_1 et \mathbf{H}_2 par une méthode algébrique, voir exercices.

Chapitre 4

Méthodes d'approximation

4.1 Approximation WKB

La méthode WKB (nommée après Wentzel, Kramers et Brioullin) permet d'analytiquement étudier 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 ultérieurement aux états stationnaires, 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 d'une transformation canonique qui trivialisait l'équation de mouvement. Pour la résoudre pour une fonction hamiltonienne qui ne dépend pas du temps, on pose

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

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 .

où la fonction W et la constante E restent à déterminer. L'équation de Hamilton-Jacobi donne alors, en supposant que $E > V(x)$,

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

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 une 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 donnée par

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

La solution avec une fonction d'onde spatiale réelle est alors donnée par

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

Ici A , θ et E sont des constantes réelles qui ne sont pas encore déterminées à ce niveau.

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),

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

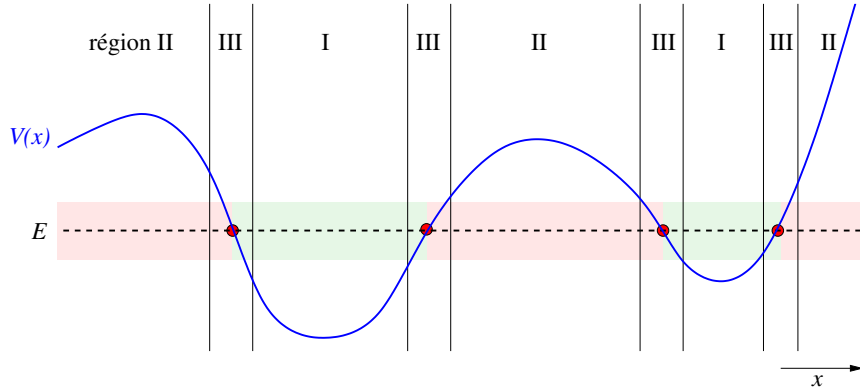


FIGURE 4.1 – Les différentes régions pour une particule d'énergie E dans un potentiel $V(x)$. Les points tournants sont marqués en rouge. En rose, les domaines inaccessibles à une particule classique ($E < V(x)$). En vert, les domaines accessibles à une particule classique ($E \geq V(x)$). Dans les régions 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.

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

Dans quel sens les termes d'ordre \hbar^2 dans éq. (4.3) peuvent-ils en fait être négligés ? 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 remplies 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).

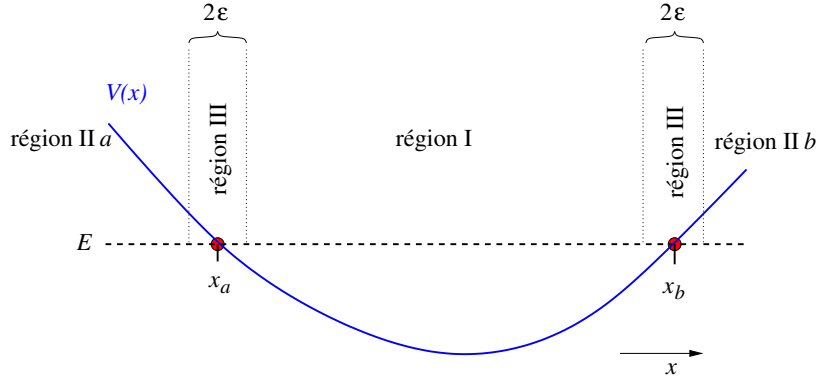


FIGURE 4.2 – Une particule dans un potentiel avec deux points tournants x_a et x_b .

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).
- 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 le cas de seulement deux points tournants x_a et x_b en plus de détail. Le potentiel prendra alors une forme similaire à celle de 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

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

Une étude détaillée du comportement asymptotique des fonctions d'Airy (qu'on utilise 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 comparant les deux expressions dans (4.22), 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 dans la région I. On en conclut

$$\boxed{\frac{1}{\hbar} \int_{x_a}^{x_b} dx' \sqrt{2m(E - V(x'))} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi, \quad n \in \mathbb{N}.} \quad (4.24)$$

Cette expression correspond à la condition de quantification heuristique de Sommerfeld et Wilson dans la théorie des quanta, sauf pour le terme $\frac{\pi}{2}$. 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. Ce problème peut être résolu analytiquement, voir les exercices ; ici on utilisera la solution analytique pour vérifier la qualité de l'approximation WKB. Le système physique correspondant pourrait être un neutron dans le champ gravitationnel de la terre, réfléti par un miroir à $x = 0$, comme aux 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.

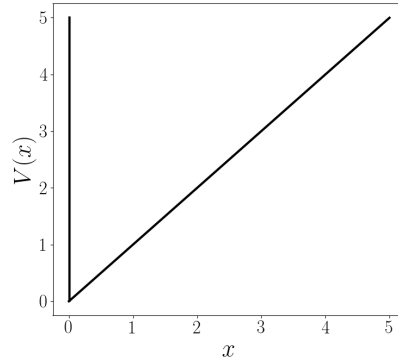


FIGURE 4.3 – Potentiel triangulaire, linéaire pour $x > 0$ avec une barrière infinie à $x = 0$.

On pose alors

$$V(x) = \begin{cases} mgx & x > 0 \\ 0 & x \leq 0 \end{cases}. \quad (4.25)$$

La barrière de potentiel infinie à $x = 0$ impose que $\psi(0) = 0$. Au lieu de modifier le formalisme de WKB afin de prendre en compte cette condition aux limites, il convient d'étudier un potentiel modifié :

$$\hat{V}(x) = mg|x| \quad \forall x. \quad (4.26)$$

Puisque \hat{V} est une fonction paire, toutes ses fonctions d'onde 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 original V d'éq. (4.25).

Avec le potentiel \hat{V} , (4.24) devient

$$\frac{1}{\hbar} \int_{-E/mg}^{E/mg} dx' \sqrt{2m(E - mg|x'|)} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi \quad (n \in \mathbb{N}). \quad (4.27)$$

L'intégrale est

$$\begin{aligned} \int_{-E/mg}^{E/mg} dx' \sqrt{2m(E - mg|x'|)} &= 2 \int_0^{E/mg} dx' \sqrt{2m(E - mgx')} \\ &= -\frac{2}{3m^2g} \left[(2m(E - mgx'))^{3/2} \right]_0^{E/mg} = \frac{2(2mE)^{3/2}}{3m^2g}. \end{aligned} \quad (4.28)$$

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 $k \in \mathbb{N}$ et on obtient pour les niveaux d'énergie du potentiel V

$$E_k = \frac{(3\pi(k + \frac{3}{4}))^{2/3}}{2} (mg^2\hbar^2)^{1/3} \quad (k \in \mathbb{N}). \quad (4.29)$$

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

n	E_n (WKB)	E_n (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 analytique. L'erreur relative est de l'ordre 10^{-2} pour $n = 0$ et de l'ordre 10^{-4} pour $n = 8$.

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 trouver les niveaux d'énergie et les états propres d'un hamiltonien donné. Le cas d'un hamiltonien qui peut être diagonalisé analytiquement est exceptionnel, souvent il faut plutôt employer des 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

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{W} \quad (4.30)$$

où \mathbf{H}_0 est un hamiltonien soluble dont on connaît le spectre et les états propres exactement, tant que \mathbf{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 \mathbf{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 \mathbf{H}_0 et ses valeurs propres $E_n^{(0)}$ soient connus. Ils vérifient

$$\mathbf{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (4.31)$$

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 \mathbf{H}_0 ne sont pas dégénérées. Écrivons les états propres inconnus $|\psi_n\rangle$ de \mathbf{H} et ses valeurs propres E_n comme

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \mathcal{O}(\lambda^3), \quad (4.32)$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |\psi_k^{(0)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3). \quad (4.33)$$

Ici on a utilisé que les $|\psi_n^{(0)}\rangle$ forment une base, alors tout vecteur peut s'écrire comme combinaison linéaire de ces vecteurs. On a choisi la normalisation de $|\psi_n\rangle$ telle que $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = 1$, donc 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.² Pour ce faire, on substitue les éqs. (4.30), (4.32) et (4.33) dans l'équation de Schrödinger

$$\mathbf{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (4.34)$$

ce qui donne

$$\begin{aligned} (\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{W}) & \left(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |\psi_k^{(0)}\rangle \right) \\ & = \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} \right) \left(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |\psi_k^{(0)}\rangle \right) + \mathcal{O}(\lambda^3). \end{aligned} \quad (4.35)$$

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

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \left(\mathbf{H}_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle + \mathbf{W} |\psi_n^{(0)}\rangle \right) + \lambda^2 \left(\mathbf{W} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle + \mathbf{H}_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |\psi_k^{(0)}\rangle \right) \\ = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \left(E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle \right) \\ + \lambda^2 \left(E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle + E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |\psi_k^{(0)}\rangle \right) \end{aligned} \quad (4.36)$$

À l'ordre λ^0 on retrouve alors éq. (4.31), 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

$$\mathbf{H}_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle + \mathbf{W} |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle \quad (4.37)$$

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

$$\sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} \left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)} \right) |\psi_k^{(0)}\rangle + \left(\mathbf{W} - E_n^{(1)} \right) |\psi_n^{(0)}\rangle = 0. \quad (4.38)$$

On multiplie éq. (4.38) à la gauche par $\langle \psi_m^{(0)} |$ avec $n \neq m$ pour trouver l'expression de $c_{nm}^{(1)}$:

$$c_{nm}^{(1)} = \frac{\langle \mathbf{W} \rangle_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (4.39)$$

Ici on a utilisé que $\langle \psi_m^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle = \delta_{mk}$ et on a défini

$$\langle \mathbf{W} \rangle_{mn} = \langle \psi_m^{(0)} | \mathbf{W} | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (4.40)$$

Notons que, par hypothèse, les énergies $E_n^{(0)}$ sont non dégénérées, alors le dénominateur dans éq. (4.39) est non nul.

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

On multiplie éq. (4.38) à la gauche par $\langle \psi_n^{(0)} |$ pour trouver l'expression de $E_n^{(1)}$:

$$E_n^{(1)} = \langle \mathbf{W} \rangle_{nn}, \quad (4.41)$$

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

À l'ordre λ^2 on a

$$\mathbf{W} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle + \mathbf{H}_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |\psi_k^{(0)}\rangle = E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle + E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |\psi_k^{(0)}\rangle \quad (4.42)$$

On multiplie éq. (4.42) à la gauche par $\langle \psi_n^{(0)} |$ pour trouver

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \mathbf{W} | \psi_k^{(0)} \rangle = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \mathbf{W} \rangle_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (4.43)$$

On multiplie éq. (4.42) à la gauche par $\langle \psi_m^{(0)} |$ avec $m \neq n$ pour trouver

$$\begin{aligned} c_{nm}^{(2)} &= \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left(\sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \mathbf{W} | \psi_k^{(0)} \rangle - E_n^{(1)} c_{nm}^{(1)} \right) \\ &= \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left(\sum_{k \neq n} \frac{\langle \mathbf{W} \rangle_{mk} \langle \mathbf{W} \rangle_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} - \frac{\langle \mathbf{W} \rangle_{nn} \langle \mathbf{W} \rangle_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right) \end{aligned} \quad (4.44)$$

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

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda \langle \mathbf{W} \rangle_{nn} + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \mathbf{W} \rangle_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \mathcal{O}(\lambda^3). \quad (4.45)$$

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

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \frac{\langle \mathbf{W} \rangle_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle \\ &+ \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{1}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \left(\sum_{\ell \neq n} \frac{\langle \mathbf{W} \rangle_{k\ell} \langle \mathbf{W} \rangle_{\ell n}}{E_n^{(0)} - E_\ell^{(0)}} - \frac{\langle \mathbf{W} \rangle_{nn} \langle \mathbf{W} \rangle_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \right) |\psi_k^{(0)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3). \end{aligned} \quad (4.46)$$

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

$$\langle \mathbf{W} \rangle_{kn} = \langle \psi_k^{(0)} | \mathbf{W} | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (4.47)$$

On pourrait utiliser le même principe 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 considère une particule dans une boîte (un puits de potentiel infiniment profond) en une dimension :

$$\mathbf{H}_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{X}), \quad V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < L \\ \infty & x \leq 0 \text{ ou } x \geq L \end{cases} \quad (4.48)$$

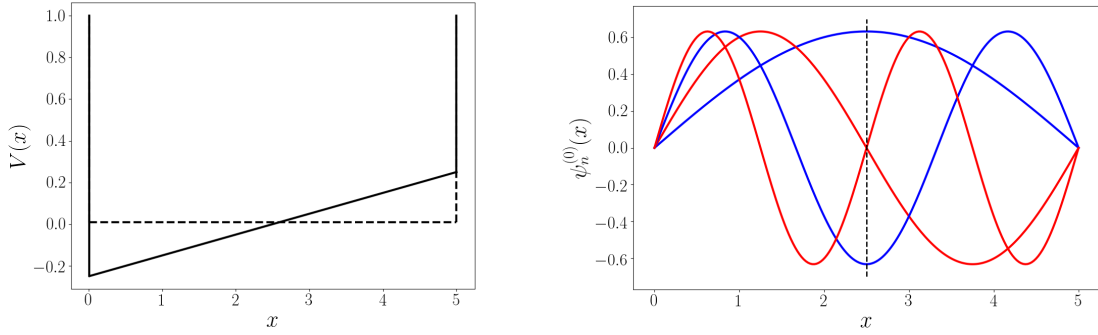


FIGURE 4.4 – La particule dans une boîte avec une perturbation linéaire pour un choix exemplaire de paramètres : $m = 1$, $L = 5$, $F = 1$, $\lambda = 0.1$ en unités où $\hbar = 1$. A gauche, le potentiel sans perturbation (ligne interrompue) et avec le terme de perturbation inclus (ligne solide). A droite, on s'aperçoit que les fonctions propres $\psi_n^{(0)}$ 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 $x = L/2$.

À ce potentiel on ajoute une perturbation linéaire. Pour faciliter le calcul il convient d'aussi inclure un terme constant dans le potentiel de perturbation³ tel qu'il prend la forme

$$\mathbf{W} = \left(\mathbf{X} - \frac{L}{2} \right) F \quad (4.49)$$

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 ce problème dans la représentation de position. Les fonctions d'onde des états stationnaires de \mathbf{H}_0 et ses énergies sont bien connues :

$$\psi_n^{(0)}(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}, \quad E_n^{(0)} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2, \quad n \in \mathbb{N}^*. \quad (4.50)$$

On peut déterminer $\langle \mathbf{W} \rangle_{nn}$ 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 (voir le panneau droit de fig. 4.4), alors leurs carrés sont tous pairs et donc l'intégrande est impaire dans l'expression de

$$\langle \mathbf{W} \rangle_{nn} = \langle \psi_n^{(0)} | \mathbf{W} | \psi_n^{(0)} \rangle = F \int_0^L dx \psi_n^{(0)}(x) \left(x - \frac{L}{2} \right) \psi_n^{(0)}(x) = 0. \quad (4.51)$$

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

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{W} \rangle_{nk} &= \langle \psi_n^{(0)} | \mathbf{W} | \psi_k^{(0)} \rangle = \frac{2F}{L} \int_0^L dx x \sin \frac{n\pi x}{L} \sin \frac{k\pi x}{L} \\ &= \frac{F}{L} \int_0^L dx x \left(\cos \frac{(n-k)\pi x}{L} - \cos \frac{(n+k)\pi x}{L} \right). \end{aligned} \quad (4.52)$$

On a

$$\int dx x \cos(\alpha x) = \frac{x}{\alpha} \sin(\alpha x) + \frac{1}{\alpha^2} \cos(\alpha x) + \text{cte.} \quad \text{si } \alpha \neq 0, \quad (4.53)$$

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

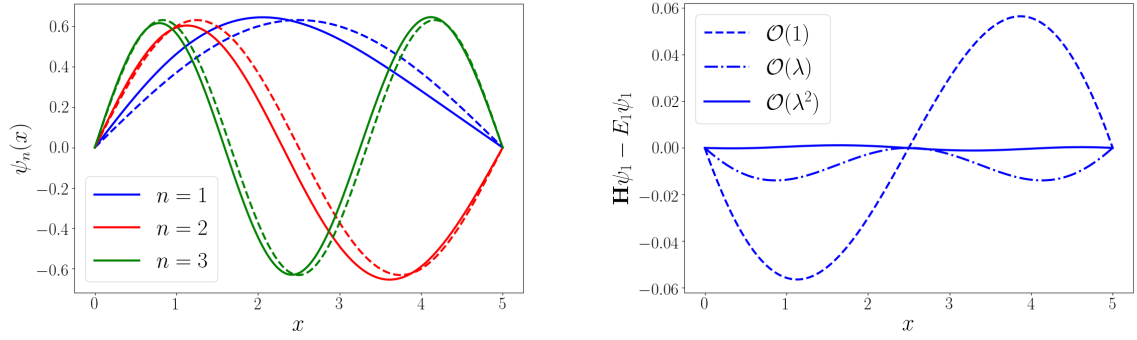


FIGURE 4.5 – À gauche, les fonctions d’onde des premiers trois modes à l’ordre λ^0 (c.-à.-d. les fonctions sinusoidales $\psi_n^{(0)}(x)$, lignes interrompues) et les fonctions d’onde incluant les corrections jusqu’à l’ordre λ^2 (lignes continues). À droite, pour l’état fondamental, $\mathbf{H}\psi_1 - E_1\psi_1$ avec des corrections à différents ordres inclus dans ψ_1 et E_1 selon éqs. (4.45), (4.46) et (4.55). 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 $\langle \mathbf{W} \rangle_{nn} = 0$.)

et donc

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{W} \rangle_{nk} &= \frac{F}{L} \int_0^L dx x \left(\cos \frac{(n-k)\pi x}{L} - \cos \frac{(n+k)\pi x}{L} \right) \\
&= \frac{F}{L} \left[\frac{xL}{(n-k)\pi} \sin \frac{(n-k)\pi x}{L} + \frac{L^2}{(n-k)^2\pi^2} \cos \frac{(n-k)\pi x}{L} \right. \\
&\quad \left. - \frac{xL}{(n+k)\pi} \sin \frac{(n+k)\pi x}{L} - \frac{L^2}{(n+k)^2\pi^2} \cos \frac{(n+k)\pi x}{L} \right]_0^L.
\end{aligned} \tag{4.54}$$

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

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{W} \rangle_{nk} &= \frac{F}{L} \left(\frac{L^2}{(n-k)^2\pi^2} ((-1)^{n-k} - 1) - \frac{L^2}{(n+k)^2\pi^2} ((-1)^{n+k} - 1) \right) \\
&= \begin{cases} 0 & n+k \text{ pair,} \\ -\frac{2FL}{\pi^2} \left(\frac{1}{(n-k)^2} - \frac{1}{(n+k)^2} \right) = -\frac{8FLnk}{(n^2-k^2)^2\pi^2}, & n+k \text{ impair.} \end{cases}
\end{aligned} \tag{4.55}$$

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. (4.45) et (4.46). Notamment, la somme pour la correction des niveaux énergétiques au deuxième ordre peut être calculée exactement :

$$E_n^{(2)} = \frac{mF^2L^4}{24\pi^4\hbar^2} \left(\frac{\pi^2}{n^2} - \frac{15}{n^4} \right). \tag{4.56}$$

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 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,

$$\mathbf{H}_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\mathbf{X}^2 \quad (4.57)$$

auquel on ajoute un terme de perturbation

$$\lambda\mathbf{W} = \lambda\hbar\omega \left(\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}\mathbf{X} \right)^p, \quad p \in \mathbb{N}. \quad (4.58)$$

- 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, $\langle \mathbf{W} \rangle_{nn} = \hbar\omega$ et $\langle \mathbf{W} \rangle_{nn'} = 0$ 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,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{W} \rangle_{nn'} &= \sqrt{2m\hbar\omega^3} \langle n|\mathbf{X}|n' \rangle = \sqrt{2m\hbar\omega^3} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n|(\mathbf{a}^\dagger + \mathbf{a})|n' \rangle \\ &= \hbar\omega (\sqrt{n} \delta_{n,n'+1} + \sqrt{n+1} \delta_{n,n'-1}) \end{aligned} \quad (4.59)$$

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

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle \mathbf{W} \rangle_{nn'}|^2}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} = \frac{|\langle \mathbf{W} \rangle_{n,n+1}|^2}{E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}} + \frac{|\langle \mathbf{W} \rangle_{n,n-1}|^2}{E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)}} \\ &= \lambda^2 \hbar^2 \omega^2 \left(\frac{n+1}{\hbar\omega(n - (n+1))} + \frac{n}{\hbar\omega(n - (n-1))} \right) = -\lambda^2 \hbar\omega. \end{aligned} \quad (4.60)$$

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

$$\lambda\mathbf{W} = \lambda \frac{4m^2\omega^3}{\hbar} \mathbf{X}^4 = \lambda\hbar\omega (\mathbf{a} + \mathbf{a}^\dagger)^4. \quad (4.61)$$

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

$$\langle \mathbf{W} \rangle_{nn} = \hbar\omega \langle n|(\mathbf{a}^2\mathbf{a}^{\dagger 2} + \mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger + \mathbf{a}\mathbf{a}^{\dagger 2}\mathbf{a} + \mathbf{a}^{\dagger 2}\mathbf{a}^2 + \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} + \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}^2\mathbf{a}^\dagger)|n \rangle. \quad (4.62)$$

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

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} &= \mathbf{N}^2, \\ \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}^2\mathbf{a}^\dagger &= \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} + \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}[\mathbf{a}, \mathbf{a}^\dagger] = \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} + \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} = \mathbf{N}^2 + \mathbf{N}, \\ \mathbf{a}^{\dagger 2}\mathbf{a}^2 &= \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} - \mathbf{a}^\dagger[\mathbf{a}, \mathbf{a}^\dagger]\mathbf{a} = \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} - \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} = \mathbf{N}^2 - \mathbf{N}, \\ \mathbf{a}\mathbf{a}^{\dagger 2}\mathbf{a} &= [\mathbf{a}, \mathbf{a}^\dagger]\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} + \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} = \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} + \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} = \mathbf{N}^2 + \mathbf{N}, \\ \mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger &= \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}^2\mathbf{a}^\dagger + [\mathbf{a}, \mathbf{a}^\dagger]\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger = \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}^2\mathbf{a}^\dagger + \mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger = \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}^2\mathbf{a}^\dagger + [\mathbf{a}, \mathbf{a}^\dagger] + \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} = \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}^2\mathbf{a}^\dagger + \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} + 1 \\ &= \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} + 2\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} + 1 = \mathbf{N}^2 + 2\mathbf{N} + 1, \\ \mathbf{a}^2\mathbf{a}^{\dagger 2} &= \mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger + \mathbf{a}[\mathbf{a}, \mathbf{a}^\dagger]\mathbf{a}^\dagger = \mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger + \mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger = \mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger + [\mathbf{a}, \mathbf{a}^\dagger] + \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} = \mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger + \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} + 1 \\ &= \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} + 3\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} + 2 = \mathbf{N}^2 + 3\mathbf{N} + 2. \end{aligned} \quad (4.63)$$

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

$$\langle \mathbf{W} \rangle_{nn} = \hbar\omega \langle n| (6\mathbf{N}^2 + 6\mathbf{N} + 3) |n\rangle = 3\hbar\omega(2n^2 + 2n + 1). \quad (4.64)$$

4.3 Théorie des perturbations indépendantes du temps avec dégénérescence

Le formalisme de la section précédente doit être modifié si les valeurs propres de l'hamiltonien \mathbf{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. (4.45) et éq. (4.46) 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. (4.45) et éq. (4.46) ne sont présents que si $\langle \mathbf{W} \rangle_{kn} \neq 0$ 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 :

$$\mathbf{H}_0 = \begin{pmatrix} H_1 & 0 & 0 \\ 0 & H_2 & 0 \\ 0 & 0 & H_2 \end{pmatrix}. \quad (4.65)$$

Une base orthonormale d'états propres de \mathbf{H}_0 est

$$|\psi_1^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\psi_2^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{|\alpha|^2 + |\beta|^2}} \begin{pmatrix} 0 \\ \alpha \\ \beta \end{pmatrix}, \quad |\psi_3^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{|\alpha|^2 + |\beta|^2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -\beta^* \\ \alpha^* \end{pmatrix}, \quad (4.66)$$

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

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \\ 0 & \epsilon & 0 \end{pmatrix} \quad (4.67)$$

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

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix}, \quad (4.68)$$

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

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{12}^* & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13}^* & \epsilon_{23}^* & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (4.69)$$

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. (4.45) et (4.46) peuvent s'appliquer sans tomber sur des singularités, car $\langle \mathbf{W} \rangle_{23} = \langle \mathbf{W} \rangle_{32} = 0$, 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 célèbre *théorème de Noether*, l’invariance d’un système physique 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 facteur $1/(4\pi\epsilon_0)$.

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 :

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

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

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

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

$$\mathbf{L}_i = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \mathbf{X}_j \mathbf{P}_k. \quad (5.14)$$

Ils sont des opérateurs hermitiens car

$$\mathbf{L}_i^\dagger = \sum_{jk} \epsilon_{ijk} (\mathbf{X}_j \mathbf{P}_k)^\dagger = \sum_{jk} \epsilon_{ijk} \mathbf{P}_k^\dagger \mathbf{X}_j^\dagger = \sum_{jk} \epsilon_{ijk} \mathbf{P}_k \mathbf{X}_j = \sum_{jk} \epsilon_{ijk} \mathbf{X}_j \mathbf{P}_k = \mathbf{L}_i \quad (5.15)$$

où on a utilisé que \mathbf{P}_i et \mathbf{X}_i sont hermitiens et que $[\mathbf{P}_j, \mathbf{X}_k] = 0$ 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 :

$$[\mathbf{H}, \mathbf{L}_i] = 0, \quad (i = 1, 2, 3). \quad (5.16)$$

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

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

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

Preuve :

1. D'après éq. (5.14),

$$[\mathbf{H}, \mathbf{L}_i] = \left[\frac{\vec{\mathbf{P}}^2}{2m} + \mathbf{V}(|\vec{\mathbf{X}}|), \sum_{jk} \epsilon_{ijk} \mathbf{X}_j \mathbf{P}_k \right]. \quad (5.18)$$

Grace à la bilinéarité et avec l'identité $[\mathbf{A}, \mathbf{BC}] = \mathbf{B}[\mathbf{A}, \mathbf{C}] + [\mathbf{A}, \mathbf{B}]\mathbf{C}$, et avec $[\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j] = 0$ et $[\mathbf{P}_i, \mathbf{P}_j] = 0$, le commutateur devient

$$\begin{aligned} [\mathbf{H}, \mathbf{L}_i] &= \sum_{jk} \epsilon_{ijk} \left(\frac{1}{2m} [\vec{\mathbf{P}}^2, \mathbf{X}_j] \mathbf{P}_k + \mathbf{X}_j [\mathbf{V}(|\vec{\mathbf{X}}|), \mathbf{P}_k] \right) \\ &= \sum_{jk} \epsilon_{ijk} \left(-\frac{i\hbar}{m} \mathbf{P}_j \mathbf{P}_k + i\hbar \mathbf{X}_j \mathbf{V}'(|\vec{\mathbf{X}}|) |\vec{\mathbf{X}}|^{-1} \mathbf{X}_k \right). \end{aligned} \quad (5.19)$$

Pour la deuxième égalité on a utilisé le commutateur canonique $[\mathbf{X}_i, \mathbf{P}_j] = i\hbar \delta_{ij}$ et le fait que

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

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

$$\sum_{jk} \epsilon_{ijk} \mathbf{P}_j \mathbf{P}_k$$

le facteur ϵ_{ijk} est *antisymétrique* sous un échange de j et k tant que le facteur $\mathbf{P}_j \mathbf{P}_k$ est *symétrique*; on se rend compte facilement que la somme doit alors s'annuler. Le même argument s'applique pour le deuxième terme.

2. La conservation des moyennes quantiques est une conséquence immédiate du théorème d'Ehrenfest, éq. (1.39).

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

$$\boxed{[\mathbf{L}_i, \mathbf{L}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \mathbf{L}_k}, \quad (5.21)$$

ou explicitement

$$[\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2] = i\hbar \mathbf{L}_3, \quad [\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_3] = -i\hbar \mathbf{L}_2, \quad [\mathbf{L}_2, \mathbf{L}_3] = i\hbar \mathbf{L}_1. \quad (5.22)$$

Preuve :

$$\begin{aligned}
[\mathbf{L}_i, \mathbf{L}_j] &= \left[\sum_{lm} \epsilon_{ilm} \mathbf{X}_l \mathbf{P}_m, \sum_{np} \epsilon_{jnp} \mathbf{X}_n \mathbf{P}_p \right] = \sum_{lmnp} \epsilon_{ilm} \epsilon_{jnp} [\mathbf{X}_l \mathbf{P}_m, \mathbf{X}_n \mathbf{P}_p] \\
&= \sum_{lmnp} \epsilon_{ilm} \epsilon_{jnp} (\mathbf{X}_l [\mathbf{P}_m, \mathbf{X}_n] \mathbf{P}_p + \mathbf{X}_n [\mathbf{X}_l, \mathbf{P}_p] \mathbf{P}_m) \\
&= i\hbar \sum_{lmnp} \epsilon_{ilm} \epsilon_{jnp} (-\mathbf{X}_l \mathbf{P}_p \delta_{mn} + \mathbf{X}_n \mathbf{P}_m \delta_{lp}) \\
&= i\hbar \left(-\sum_{lmp} \epsilon_{ilm} \epsilon_{jmp} \mathbf{X}_l \mathbf{P}_p + \sum_{lmn} \epsilon_{ilm} \epsilon_{jnl} \mathbf{X}_n \mathbf{P}_m \right) \\
&= i\hbar \sum_{lmn} \epsilon_{iln} \epsilon_{jmn} (\mathbf{X}_l \mathbf{P}_m - \mathbf{X}_m \mathbf{P}_l)
\end{aligned} \tag{5.23}$$

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

$$[\mathbf{L}_i, \mathbf{L}_j] = i\hbar \left(\sum_l \underbrace{(\mathbf{X}_l \mathbf{P}_l - \mathbf{X}_l \mathbf{P}_l)}_{=0} \delta_{ij} - \mathbf{X}_j \mathbf{P}_i + \mathbf{X}_i \mathbf{P}_j \right) = i\hbar (\mathbf{X}_i \mathbf{P}_j - \mathbf{X}_j \mathbf{P}_i) = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} \mathbf{L}_k. \tag{5.25}$$

Par conséquence, il n'est pas possible de simultanément diagonaliser \mathbf{L}_1 et \mathbf{L}_2 , ou \mathbf{L}_1 et \mathbf{L}_3 , ou \mathbf{L}_2 et \mathbf{L}_3 . Si un système est dans un état propre de \mathbf{L}_3 (donc une mesure de \mathbf{L}_3 produira un résultat bien déterminé), alors une mesure soit de \mathbf{L}_1 soit de \mathbf{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 $\hat{\mathbf{J}}_1, \hat{\mathbf{J}}_2, \hat{\mathbf{J}}_3$ trois opérateurs hermitiens sur un espace de Hilbert vérifiant la relation

$$\boxed{[\hat{\mathbf{J}}_i, \hat{\mathbf{J}}_j] = i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{\mathbf{J}}_k.} \tag{5.26}$$

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

Exemples

- Les composantes du moment cinétique orbital (après adimensionnement), $\hat{\mathbf{J}}_i = \mathbf{L}_i/\hbar$.
- Sur $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$, les opérateurs $\hat{\mathbf{J}}_i = \frac{\sigma^i}{2}$, 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*)

$$\vec{\mathbf{J}}^2 \equiv \sum_{i=1}^3 \hat{\mathbf{J}}_i \hat{\mathbf{J}}_i$$

commute avec les $\hat{\mathbf{J}}_i$:

$$\left[\vec{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{J}}_i \right] = 0 \quad (i = 1, 2, 3). \quad (5.28)$$

Il est alors possible de simultanément diagonaliser $\vec{\mathbf{J}}^2$ et *un* des $\hat{\mathbf{J}}_i$, par exemple $\vec{\mathbf{J}}^2$ et $\hat{\mathbf{J}}_3$. Il se trouve que les commutateurs éq. (5.26) sont suffisants pour largement fixer les valeurs propres. Plus précisément :

Théorème : Valeurs propres de $\vec{\mathbf{J}}^2$ et $\hat{\mathbf{J}}_3$

Soit $\{|\phi_{jm}\rangle\}$ une base orthonormale de vecteurs propres de $\hat{\mathbf{J}}_3$ et de $\vec{\mathbf{J}}^2$. Alors les valeurs propres sont de la forme

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

$$\hat{\mathbf{J}}_3|\phi_{jm}\rangle = m|\phi_{jm}\rangle, \quad m \in \{-j, -j+1, \dots, j-1, j\}. \quad (5.30)$$

Preuve :

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

$$\hat{\mathbf{J}}_{\pm} = \hat{\mathbf{J}}_1 \pm i\hat{\mathbf{J}}_2. \quad (5.31)$$

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

$$\left[\vec{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{J}}_{\pm} \right] = 0, \quad \left[\hat{\mathbf{J}}_3, \hat{\mathbf{J}}_{\pm} \right] = \pm\hat{\mathbf{J}}_{\pm} \quad (5.32)$$

Ensuite remarquons que :

1. Si $|\phi\rangle$ est vecteur propre de $\vec{\mathbf{J}}^2$ avec valeur propre λ , alors
 - soit $\hat{\mathbf{J}}_+|\phi\rangle = 0$,
 - soit $\hat{\mathbf{J}}_+|\phi\rangle$ est aussi vecteur propre de $\vec{\mathbf{J}}^2$ avec la même valeur propre.

Cela est une conséquence immédiate du fait que $\vec{\mathbf{J}}^2$ et $\hat{\mathbf{J}}_+$ commutent :

$$\vec{\mathbf{J}}^2(\hat{\mathbf{J}}_+|\phi\rangle) = \hat{\mathbf{J}}_+\vec{\mathbf{J}}^2|\phi\rangle = \hat{\mathbf{J}}_+\lambda|\phi\rangle = \lambda(\hat{\mathbf{J}}_+|\phi\rangle). \quad (5.33)$$

2. De même pour $\hat{\mathbf{J}}_-$ (car $\vec{\mathbf{J}}^2$ et $\hat{\mathbf{J}}_-$ commutent également).
3. Si $|\phi\rangle$ est vecteur propre de $\hat{\mathbf{J}}_3$ avec valeur propre m , alors
 - soit $\hat{\mathbf{J}}_+|\phi\rangle = 0$,
 - soit $\hat{\mathbf{J}}_+|\phi\rangle$ est aussi vecteur propre de $\hat{\mathbf{J}}_3$ mais avec valeur propre $m+1$.

Pour la démonstration on se sert du commutateur $[\hat{\mathbf{J}}_3, \hat{\mathbf{J}}_+]$ dans éqs. (5.32) :

$$\hat{\mathbf{J}}_3(\hat{\mathbf{J}}_+|\phi\rangle) = (\hat{\mathbf{J}}_+\hat{\mathbf{J}}_3 + [\hat{\mathbf{J}}_3, \hat{\mathbf{J}}_+])|\phi\rangle = \hat{\mathbf{J}}_+(\hat{\mathbf{J}}_3 + \mathbf{1})|\phi\rangle = \hat{\mathbf{J}}_+(m+1)|\phi\rangle = (m+1)(\hat{\mathbf{J}}_+|\phi\rangle). \quad (5.34)$$

4. De même : Si $|\phi\rangle$ est vecteur propre de $\hat{\mathbf{J}}_3$ avec valeur propre m , alors $\hat{\mathbf{J}}_-|\phi\rangle$ est soit 0, soit aussi vecteur propre de $\hat{\mathbf{J}}_3$ mais avec valeur propre $m-1$.

Soit maintenant $|\phi\rangle$ un vecteur propre commun à $\hat{\mathbf{J}}_3$ et $\vec{\mathbf{J}}^2$ avec valeurs propres respectives m et λ . Sans perte de généralité on prend $\|\phi\| = 1$. On a $\lambda \geq 0$ car

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

Il est alors toujours possible d'écrire $\lambda = j(j+1)$ avec $j \geq 0$, mais on n'a pas encore montré que $2j$ est entier.

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

$$\hat{\mathbf{J}}_+ \hat{\mathbf{J}}_- = \vec{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{J}}_3 \hat{\mathbf{J}}_3 + \hat{\mathbf{J}}_3, \quad \hat{\mathbf{J}}_- \hat{\mathbf{J}}_+ = \vec{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{J}}_3 \hat{\mathbf{J}}_3 - \hat{\mathbf{J}}_3. \quad (5.36)$$

et puisque $(\hat{\mathbf{J}}_-)^\dagger = \hat{\mathbf{J}}_+$, on a donc

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

d'où on conclut que

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

Si on agit sur $|\phi\rangle$ avec l'opérateur $\hat{\mathbf{J}}_-$, le résultat est un autre vecteur propre avec valeurs propres λ et $m-1$ (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 dont les échelons sont caractérisés par les différents m . L'opérateur $\hat{\mathbf{J}}_-$ fait descendre les échelons. Mais on ne peut pas descendre l'échelle infiniment pour construire une suite infinie d'états propres, car à un moment donné éq. (5.38) ne sera plus vérifiée. Il faut alors qu'il existe un vecteur propre qui représente l'échelon le plus bas de l'échelle; ce vecteur propre sera annulé par $\hat{\mathbf{J}}_-$. Selon éq. (5.37), ses valeurs propres m_- de $\hat{\mathbf{J}}_3$ et λ de $\vec{\mathbf{J}}^2$ vérifieront donc

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

où dans le dernier pas on a posé $\lambda = j(j+1)$ avec $j \geq 0$. L'opérateur $\hat{\mathbf{J}}_+$, en revanche, fait monter les échelons, dans le sens qu'il produit un vecteur propre avec valeurs propres λ et $m+1$ (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 $\hat{\mathbf{J}}_3$ et $\vec{\mathbf{J}}^2$ qui est annulé par $\hat{\mathbf{J}}_+$. Ses valeurs propres m_+ de $\hat{\mathbf{J}}_3$ et λ de $\vec{\mathbf{J}}^2$ vérifieront, 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 $m_+ > m_-$, 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 : $m = -j, -j+1, -j+2, \dots, j-2, j-1, j$, 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 $\hat{\mathbf{J}}_\pm$ avec éq. (5.37) :

$$\boxed{\hat{\mathbf{J}}_\pm |\phi_{jm}\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |\phi_{j(m \pm 1)}\rangle.} \quad (5.42)$$

Représentations irréductibles

On dit que les $\{\hat{\mathbf{J}}_i\}$ génèrent une représentation *irréductible* si $\vec{\mathbf{J}}^2$ n'a qu'une seule valeur propre $j(j+1)$ et si toutes les valeurs propres de $\hat{\mathbf{J}}_3$ sont non dégénérées (c'est-à-dire, les espaces propres sont de dimension 1 : pour $|\phi\rangle$ et $|\phi'\rangle$ deux vecteurs propres de $\hat{\mathbf{J}}_3$ 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 $\vec{\mathbf{J}}^2$ linéairement indépendants) est $2j+1$, puisqu'il y a $2j+1$ valeurs propres différentes $m \in \{-j, \dots, j\}$:

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

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

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

$$\hat{\mathbf{J}}_i = (\hat{\mathbf{J}}_i^{(1)} \oplus \mathbf{1} \oplus \dots \oplus \mathbf{1}) + (\mathbf{1} \oplus \hat{\mathbf{J}}_i^{(2)} \oplus \dots \oplus \mathbf{1}) + \dots + (\mathbf{1} \oplus \mathbf{1} \oplus \dots \oplus \hat{\mathbf{J}}_i^{(n)}), \quad (5.44)$$

les $\{\hat{\mathbf{J}}_i^{(k)}\}$ générant des représentations irréductibles. Voir aussi section 5.4.

5.3 Moment cinétique orbital dans la représentation de position

On retourne aux potentiels centraux et à l'opérateur du moment cinétique orbital $\vec{\mathbf{L}} = \vec{\mathbf{X}} \wedge \vec{\mathbf{P}}$. Rappelons que, dans la représentation de position, l'opérateur $\vec{\mathbf{P}}$ est représenté par $-i\hbar\vec{\nabla}$ et l'opérateur $\vec{\mathbf{X}}$ 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 $\mathbf{L}_3 = -i\hbar\frac{\partial}{\partial \phi}$ 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 $Y_l^m(\theta, \phi) = Y_l^m(\theta, \phi + 2\pi)$, conformément à ce que l'on s'attend selon 5.2. Si Y_l^m est aussi fonction propre de

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

avec valeur propre $\hbar^2 l(l+1)$, alors l doit également être entier selon 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

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

Une 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

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

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 $\vec{\mathbf{L}}^2$, celui-ci se décrit par la représentation irréductible de spin l avec l entier. Mais l'électron possède également un moment cinétique intrinsèque (aussi appelé *spin*), décrit par la représentation irréductible de spin- $\frac{1}{2}$, voir section 2.2. On dénomme les générateurs correspondants par

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

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

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

Sur $\mathcal{H}_{\mathbf{L}} \otimes \mathcal{H}_{\mathbf{S}}$, on regarde l'opérateur

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

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

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

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

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

$$\mathbf{J}_i \mathbf{J}_j = \mathbf{L}_i \mathbf{L}_j + \mathbf{L}_i \otimes \mathbf{S}_j + \mathbf{L}_j \otimes \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (5.57)$$

d'où

$$[\mathbf{J}_i, \mathbf{J}_j] = [\mathbf{L}_i, \mathbf{L}_j] + [\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j] = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} (\mathbf{L}_k + \mathbf{S}_k) = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} \mathbf{J}_k. \quad (5.58)$$

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

Soient

- $|\phi_{l m_l}\rangle \in \mathcal{H}_{\mathbf{L}}$ des états propres de $\vec{\mathbf{L}}^2$ et de \mathbf{L}_3 avec valeurs propres respectives $\hbar^2 l(l+1)$ et $\hbar m_l$ (avec fonctions d'onde $Y_l^{m_l}$ en représentation position),
- $|\chi_{m_s}\rangle \in \mathcal{H}_{\mathbf{S}}$ ($m_s = \pm\frac{1}{2}$) des états propres de $\vec{\mathbf{S}}^2$ et \mathbf{S}_3 avec valeurs propres $\frac{3}{4}\hbar^2$ et $\hbar m_s$ (en composantes, $|\chi_{\frac{1}{2}}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $|\chi_{-\frac{1}{2}}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$),

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

- $|\psi_{j m_j}\rangle \in \mathcal{H}_{\mathbf{L}} \otimes \mathcal{H}_{\mathbf{S}}$ les états propres de $\vec{\mathbf{J}}^2$ et de \mathbf{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*.

Pour calculer ces coefficients (après adimensionnement $\hat{\mathbf{J}} = \mathbf{J}/\hbar$ etc.) :

1. On observe que $|\psi_{l+\frac{1}{2}, l+\frac{1}{2}}\rangle = |\phi_{l l}\rangle \otimes |\chi_{\frac{1}{2}}\rangle$ est état propre de $\vec{\mathbf{J}}^2$ avec valeur propre $j(j+1)$ et de $\hat{\mathbf{J}}_3$ avec valeur propre $m_j = j$, si on pose $j = l + \frac{1}{2}$.
2. Si on définit l'opérateur d'échelle (cf. éq. (5.31))

$$\hat{\mathbf{J}}_- = \hat{\mathbf{J}}_1 - i\hat{\mathbf{J}}_2 = (\hat{\mathbf{L}}_1 - i\hat{\mathbf{L}}_2) + (\hat{\mathbf{S}}_1 - i\hat{\mathbf{S}}_2) = \hat{\mathbf{L}}_- + \hat{\mathbf{S}}_- \quad (5.60)$$

alors on peut construire $2j$ autres états avec la même valeur propre $j(j+1)$ de $\vec{\mathbf{J}}^2$ et avec valeurs propres $m_j = j-1, j-2, \dots, -j+1, -j$ de $\hat{\mathbf{J}}_3$ par action répétée de $\hat{\mathbf{J}}_-$ sur $|\psi_{l+\frac{1}{2}, l+\frac{1}{2}}\rangle$, où toujours $j = l + \frac{1}{2}$. L'ensemble de tous ces états constitue une représentation irréductible de spin j , voir section 5.2.

3. On montre facilement que tout $|\phi_{l m_l}\rangle \otimes |\chi_{m_s}\rangle$ est vecteur propre de $\hat{\mathbf{J}}_3$ avec valeur propre $m_l + m_s$. En particulier, 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 $\hat{\mathbf{J}}_3$ avec valeur propre $l - \frac{1}{2}$. Un de ces vecteurs est le vecteur $|\psi_{l+\frac{1}{2}, l-\frac{1}{2}}\rangle = \hat{\mathbf{J}}_- |\psi_{l+\frac{1}{2}, l+\frac{1}{2}}\rangle$ 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 $\vec{\mathbf{J}}^2$ avec valeur propre $j(j+1)$, où $j = l - \frac{1}{2}$. On l'appelle $|\psi_{l-\frac{1}{2}, l-\frac{1}{2}}\rangle$; ce vecteur est unique à une phase complexe près.
4. Par action répétée de $\hat{\mathbf{J}}_-$ sur $|\psi_{l-\frac{1}{2}, l-\frac{1}{2}}\rangle$, on peut construire toute une représentation irréductible de spin $j = l - \frac{1}{2}$.

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 de l'espace $2(2l+1)$ -dimensionnel $\mathcal{H}_{\mathbf{L}} \otimes \mathcal{H}_{\mathbf{S}}$. 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 $\vec{\mathbf{L}}^2$ et de $\vec{\mathbf{S}}^2$ car $[\mathbf{J}_i, \vec{\mathbf{L}}^2] = 0$ et $[\mathbf{J}_i, \vec{\mathbf{S}}^2] = 0$. Par contre, les vecteurs $|\psi_{j m_j}\rangle$ ne sont pas vecteurs propres de \mathbf{L}_3 ni de \mathbf{S}_3 . En physique atomique, les nombres quantiques angulaires qui caractérisent un état seront alors

- le nombre quantique du moment cinétique total j ,
- le nombre quantique du moment cinétique orbital l ,
- le nombre quantique du moment cinétique intrinsèque s (toujours $1/2$ pour un électron),
- le nombre quantique magnétique du moment cinétique total m_j .

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

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

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 $j' \leq j$ (tels que $J(J+1)$ sont les valeurs propres de l'opérateur de Casimir du moment cinétique total) sont

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

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

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

Il existent des formules analytiques pour les coefficients de Clebsch-Gordan générales 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 $\mathbf{V} = \mathbf{V}(|\vec{\mathbf{X}}|)$. Le hamiltonien est donc

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

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

$$\vec{\mathbf{L}}^2 = \sum_{k=1}^3 \mathbf{L}_k \mathbf{L}_k = \sum_{klmnp} \epsilon_{klm} \epsilon_{knp} \mathbf{X}_l \mathbf{P}_m \mathbf{X}_n \mathbf{P}_p = \sum_{lm} (\mathbf{X}_l \mathbf{P}_m \mathbf{X}_l \mathbf{P}_m - \mathbf{X}_l \mathbf{P}_m \mathbf{X}_m \mathbf{P}_l) \quad (6.2)$$

d'après l'identité d'éq. (5.24) ; puis on utilise les commutateurs canoniques éq. (1.24) pour obtenir

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

alors, finalement,

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

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

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

alors le hamiltonien éq. (6.1) s'écrit

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

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

On cherche maintenant des fonctions propres communes à \mathbf{H} , à $\vec{\mathbf{L}}^2$ et à \mathbf{L}_3 . Pour résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps

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

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

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

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 $\vec{\mathbf{L}}^2$:

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

Puisque $\vec{\mathbf{L}}^2$ et \mathbf{L}_3 sont simultanément diagonalisables, on peut choisir $\Theta(\theta, \phi)$ comme fonction propre de $\vec{\mathbf{L}}^2$ et de \mathbf{L}_3 ; selon la discussion dans 5.3, on peut donc poser

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

Rappelons maintenant que les $Y_l^{m_l}$ vérifient $\vec{\mathbf{L}}^2 Y_l^{m_l}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$, alors on peut remplacer l'opérateur $\vec{\mathbf{L}}^2$ 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

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

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

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

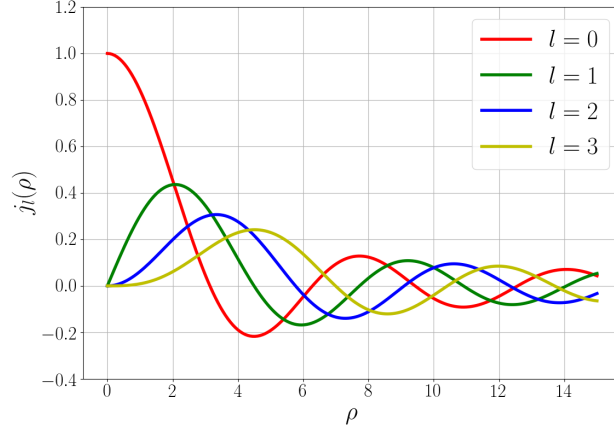


FIGURE 6.1 – Les premières quatre fonctions de Bessel sphériques de première espèce.

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 -ième zéro positif de la fonction j_l . Les valeurs propres de \mathbf{H} , de $\vec{\mathbf{L}}^2$ et de \mathbf{L}_3 sont

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

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

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} u(\rho) \sim u(\rho) \quad \text{pour } \rho \gg l(l+1), \quad \rho \gg \rho_0, \quad (6.27)$$

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

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} u(\rho) \sim \frac{l(l+1)}{\rho^2} u(\rho) = 0 \quad \text{pour } \rho \ll 1, \quad \rho \ll \rho_0, \quad (6.29)$$

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. Notons 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 donc

$$\left(\rho_0 - 2(l+1) + 2((l+1) - \rho) \frac{\partial}{\partial \rho} + \rho \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \right) v(\rho) = 0. \quad (6.33)$$

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 :

On suppose que $v(\rho)$ est analytique et donc représentée par sa série de Taylor :

$$v(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k. \quad (6.34)$$

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

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} v(\rho) = \sum_{k=1}^{\infty} k(k+1) c_{k+1} \rho^{k-1}. \quad (6.36)$$

On substitue dans éq. (6.33)

$$\sum_{k=0}^{\infty} ((\rho_0 - 2(l+1)) c_k + 2(l+1)(k+1) c_{k+1} - 2k c_k + k(k+1) c_{k+1}) \rho^k = 0 \quad (6.37)$$

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,

$$\frac{c_k}{c_{k+1}} \approx \frac{k}{2} \quad (6.39)$$

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.

Énergies de liaison

Avec \hat{k} = le degré du polynôme $v(\rho)$ et

$$n = \hat{k} + l + 1 \quad (6.41)$$

on trouve d'éq. (6.38)

$$0 = \frac{2n - \rho_0}{(2l+2+\hat{k})(\hat{k}+1)} c_{\hat{k}} \quad (6.42)$$

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 sont $E \in \{E_n\}$, où

$$E_n = -\frac{e^4 m_e}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n \in \mathbb{N}^*. \quad (6.44)$$

Les états propres de l'hamiltonien 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 $-l \leq m \leq l$. On dénomme la fonction d'onde correspondante $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$.

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 $E_1 = -\frac{e^4 m_e}{2\hbar^2} = -13.6 \text{ eV} = -2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$ (l'énergie de Rydberg). 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 de \mathbf{L}_3 possible 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 enfin

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} a_0^{-3/2} e^{-r/a_0}. \quad (6.48)$$

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 $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$. On peut montrer que la fonction d'onde normalisée correspondante est, dans la convention usuelle de phases où sa partie radiale est réelle,

$$\boxed{\begin{aligned} \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) &= R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \\ \text{avec } R_{nl}(r) &= \left(\frac{2}{na_0}\right)^{3/2} \left(\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}\right)^{1/2} e^{-x_n/2} (x_n)^l L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x_n) \quad \text{et } x_n = \frac{2r}{na_0} \end{aligned}} \quad (6.54)$$

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 se construire avec la relation

$$L_k^{(\alpha)}(x) = \frac{x^{-\alpha} e^x}{k!} \frac{d^k}{dx^k} (e^{-x} x^{k+\alpha}). \quad (6.55)$$

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. 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 (ou muon) et son anti-particule. 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 pour obtenir une meilleure précision, prenant en compte que la masse du proton n'est en fait pas infini.

- *Atomes de Rydberg* avec plusieurs électrons dont un est dans un état très excité ($n \gg 1$), alors l'effet combiné du noyau et des autres électrons 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.

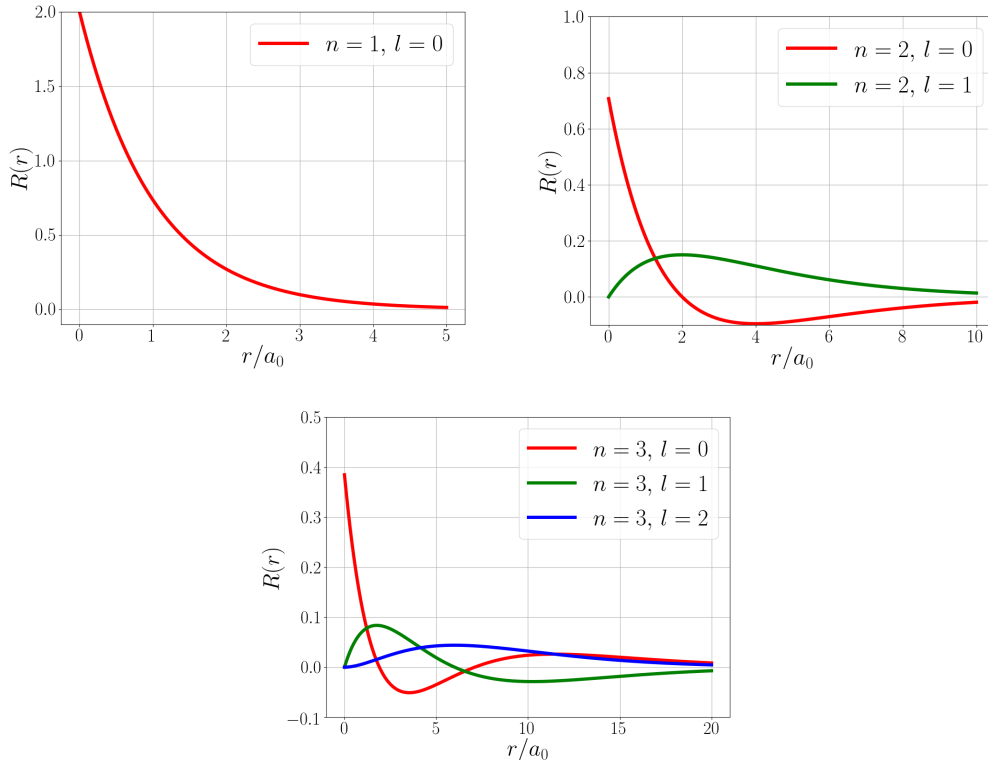


FIGURE 6.2 – Quelques fonctions d’onde radiales pour l’atome d’hydrogène.

Limitations de la solution

Il est très remarquable que l’équation de Schrödinger de l’atome d’hydrogène permet une solution analytique. Celle-ci décrit un grand nombre de phénomènes avec bonne précision, mais elle n’est pas sans déficiences. Il manquent notamment les effets relativistes (voir section 6.5). De plus, notre 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 (\rightarrow théorie quantique des champs).

6.4 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

$$\Phi(\vec{x}) = \mathcal{E} x_3. \quad (6.58)$$

L’effet combiné du champ externe et du champ de proton est décrit par le hamiltonien

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + e \mathcal{E} \mathbf{X}_3, \quad (6.59)$$

où \mathbf{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. (4.45)). Alors, étant donné $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{W}$ et un état propre normalisé $|\psi^{(0)}\rangle$ de \mathbf{H}_0 avec

énergie $E^{(0)}$ non dégénéré, on a

$$E \approx E^{(0)} + \delta E, \quad \delta E = \langle \psi^{(0)} | \mathbf{W} | \psi^{(0)} \rangle. \quad (6.60)$$

Plus généralement, si \mathbf{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

$$\delta E_{ij} = \langle \mathbf{W} \rangle_{ij} = \langle \psi_i^{(0)} | \mathbf{W} | \psi_j^{(0)} \rangle. \quad (6.61)$$

Ici on suppose que les $|\psi_i^{(0)}\rangle$ sont orthonormaux, $\langle \psi_i^{(0)} | \psi_j^{(0)} \rangle = \delta_{ij}$.

(Pas 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) :

$$\langle \psi^{(0)} | e \mathcal{E} \underbrace{\mathbf{X}_3}_{\rightarrow r \cos \theta} | \psi^{(0)} \rangle = e \mathcal{E} \int_0^\infty r^2 dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) r \cos \theta \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} = 0. \quad (6.62)$$

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

$$\delta E_{ij} = -3e \mathcal{E} a_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.63)$$

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 avec $n = 1$ 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 $\tilde{\mathbf{L}}^2$; en fait, le hamiltonien perturbé n'est plus symétrique par rotations générales. Cependant, elles sont toujours états propres de \mathbf{L}_3 , car \mathbf{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. (4.45))

$$\delta E = \sum_{n \neq 1} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l \frac{\langle \psi_{1,0,0} | \mathbf{W} | \psi_{n,l,m} \rangle \langle \psi_{n,l,m} | \mathbf{W} | \psi_{1,0,0} \rangle}{E_1 - E_n}. \quad (6.64)$$

Dans l'espace de positions,

$$\mathbf{W} = e\mathcal{E}r \cos \theta = 2\sqrt{\frac{\pi}{3}} e\mathcal{E}r Y_1^0(\theta, \phi) \quad (6.65)$$

et donc

$$\begin{aligned}
& \langle \psi_{n,l,m} | \mathbf{W} | \psi_{1,0,0} \rangle \\
&= \int_0^\infty r^2 dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \left(R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)^* \right) \left(2\sqrt{\frac{\pi}{3}} e\mathcal{E} r Y_1^0(\theta, \phi) \right) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} a_0^{-3/2} e^{-r/a_0} \right) \\
&= \frac{2}{\sqrt{3}} e\mathcal{E} a_0^{-3/2} \delta_{11} \delta^{0m} \int_0^\infty dr R_{nl}(r) r^3 e^{-r/a_0}
\end{aligned} \tag{6.66}$$

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. (6.64) se réduisent à une seule somme sur n :

$$\delta E = \frac{4}{3} e^2 \mathcal{E}^2 a_0^{-3} \sum_{n=2}^\infty \frac{\left(\int_0^\infty dr R_{n1}(r) r^3 e^{-r/a_0} \right)^2}{E_1 - E_n}. \tag{6.67}$$

Si on ne prend en compte que le premier terme $n = 2$:

$$\int_0^\infty dr R_{21}(r) r^3 e^{-r/a_0} = \frac{1}{2\sqrt{6}} a_0^{-5/2} \int_0^\infty dr r^4 e^{-3r/(2a_0)} = a_0^{5/2} \frac{64\sqrt{2}}{81\sqrt{3}} \tag{6.68}$$

et alors, avec $E_1 - E_2 = -\frac{3}{8} \frac{e^2}{a_0}$,

$$\delta E \approx \frac{4}{3} e^2 \mathcal{E}^2 a_0^{-3} \frac{\left(\int_0^\infty dr R_{21}(r) r^3 e^{-r/a_0} \right)^2}{E_1 - E_2} = -\frac{2^{18}}{3^{11}} a_0^3 \mathcal{E}^2 \approx -1.48 a_0^3 \mathcal{E}^2. \tag{6.69}$$

Cette première estimation donne déjà environ 2/3 du résultat exact (dont le calcul est beaucoup plus compliqué)

$$\delta E = -\frac{9}{4} a_0^3 \mathcal{E}^2. \tag{6.70}$$

6.5 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, la *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*).

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

$$\mathbf{H}_{\text{LS}} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \vec{L} \cdot \vec{S} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} V(r) \tag{6.71}$$

où l'opérateur $\vec{L} \cdot \vec{S}$ est défini par

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \sum_{i=1}^3 \mathbf{L}_i \otimes \mathbf{S}_i \tag{6.72}$$

ou, en fonction de l'opérateur du moment cinétique total $\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}}$ de section 5.4

$$\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} \left(\vec{\mathbf{J}}^2 - \vec{\mathbf{L}}^2 - \vec{\mathbf{S}}^2 \right). \quad (6.73)$$

Le hamiltonien $\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{Coulomb}} + \mathbf{H}_{\text{LS}}$ commute avec les opérateurs $\vec{\mathbf{J}}^2$, $\vec{\mathbf{L}}^2$ et $\vec{\mathbf{S}}^2$ ainsi qu'avec \mathbf{J}_3 , mais pas avec \mathbf{L}_3 ou avec \mathbf{S}_3 . Il convient alors de choisir une base d'états propres communs à \mathbf{H} , $\vec{\mathbf{J}}^2$, $\vec{\mathbf{L}}^2$, $\vec{\mathbf{S}}^2$ et \mathbf{J}_3 caractérisés par les nombres quantiques n , l , $s = \frac{1}{2}$, $j = l \pm \frac{1}{2}$ et m_j :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}|n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle &= E_n |n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle, \\ \vec{\mathbf{L}}^2|n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle &= l(l+1)\hbar^2 |n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle, \\ \vec{\mathbf{S}}^2|n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle &= \frac{3}{4}\hbar^2 |n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle, \\ \vec{\mathbf{J}}^2|n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle &= j(j+1)\hbar^2 |n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle, \\ \mathbf{J}_3|n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle &= \hbar m_j |n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle. \end{aligned} \quad (6.74)$$

La décomposition de Clebsch-Gordan de ces états en états propres du spin et de \mathbf{L}_3 est donnée dans éq. (5.61).

Avec éq. (6.73) on a

$$\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}|n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) |n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle \quad (6.75)$$

où

$$\frac{\hbar^2}{2} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2}, & j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{(l+1)\hbar^2}{2}, & j = l - \frac{1}{2} \end{cases}. \quad (6.76)$$

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. (6.71) on trouve

$$\langle n, l, \frac{1}{2}, j, m_j | \mathbf{H}_{\text{LS}} | n, l, \frac{1}{2}, j, m_j \rangle = \frac{\hbar^2 e^2}{4 m_e^2 c^2} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) \left(\int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r) \left(\frac{1}{r^3} \right) R_{nl}(r) \right). \quad (6.77)$$

L'intégrale sur r est calculable analytiquement. Ici on ne donne que le résultat sans preuve :

$$\int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r) \left(\frac{1}{r^3} \right) R_{nl}(r) = \frac{1}{a_0^3 n^3 l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \quad (l \neq 0). \quad (6.78)$$

Pour $l = 0$ (impliquant $j = \frac{1}{2}$), le préfacteur dans éq. (6.77) 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 :

$$\delta E_{\text{LS}} = \frac{1}{4} \frac{e^2}{a_0} \alpha^2 \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \quad (l \neq 0). \quad (6.79)$$

Ici α est la *constante de structure fine*

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}. \quad (6.80)$$

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

$$E = \sqrt{m_e^2 c^4 + \vec{p}^2 c^2} = m_e c^2 + \frac{\vec{p}^2}{2m_e} - \frac{(\vec{p}^2)^2}{8m_e^3 c^2} + \dots \quad (6.81)$$

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

$$\mathbf{H}_{\text{cin}} = -\frac{1}{8} \frac{(\vec{\mathbf{P}}^2)^2}{m_e^3 c^2} \quad (6.82)$$

Avec la théorie des perturbations on trouve que la différence d'énergies causée par cet opérateur est, au premier ordre,

$$\delta E_{\text{cin}} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0} \alpha^2 \left(\frac{1}{n^3(l + \frac{1}{2})} - \frac{3}{4n^4} \right). \quad (6.83)$$

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 $l = 0$:

$$\delta E_{\text{Darwin}} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0} \alpha^2 \frac{1}{n^3} \delta_{l0}. \quad (6.84)$$

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*

$$\begin{aligned} E_{n,j} &= m_e c^2 \left(1 + \frac{\alpha^2}{\left(n - j - \frac{1}{2} + \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - \alpha^2} \right)^2} \right)^{-1/2} \\ &= m_e c^2 - \underbrace{\frac{m_e c^2 \alpha^2}{2n^2}}_{E_n \text{ d'éq. 6.44}} - \underbrace{\frac{m_e c^2 \alpha^4}{2} \left(\frac{1}{n^3(j + \frac{1}{2})} - \frac{3}{4n^4} \right)}_{\text{structure fine } \delta E_{\text{LS}} + \delta E_{\text{cin}} + \delta E_{\text{Darwin}}} + \underbrace{\mathcal{O}(\alpha^6)}_{\text{ordres supérieures}}. \end{aligned} \quad (6.85)$$

Structure hyperfine, décalage de Lamb...

Des corrections même plus petites aux 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.

6.6 Effet Zeeman

L'*effet Zeeman* est le décalage des niveaux d'énergie sous l'effet d'un champ magnétique externe (l'analogie magnétique de l'effet Stark, et historiquement le plus important pour la compréhension de la physique atomique par le moyen de la mécanique quantique).

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 $\nabla \wedge \vec{A} = \vec{B}$. Par le principe de correspondance, pour un électron en mécanique quantique on remplace alors

$$\vec{\mathbf{P}} \rightarrow \vec{\mathbf{P}} - \frac{e}{c} \vec{\mathbf{A}}, \quad \vec{\mathbf{P}}^2 \rightarrow \vec{\mathbf{P}}^2 - \frac{e}{c} (\vec{\mathbf{P}} \cdot \vec{\mathbf{A}} + \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{P}}) + \frac{e^2}{c^2} \vec{\mathbf{A}}^2.$$

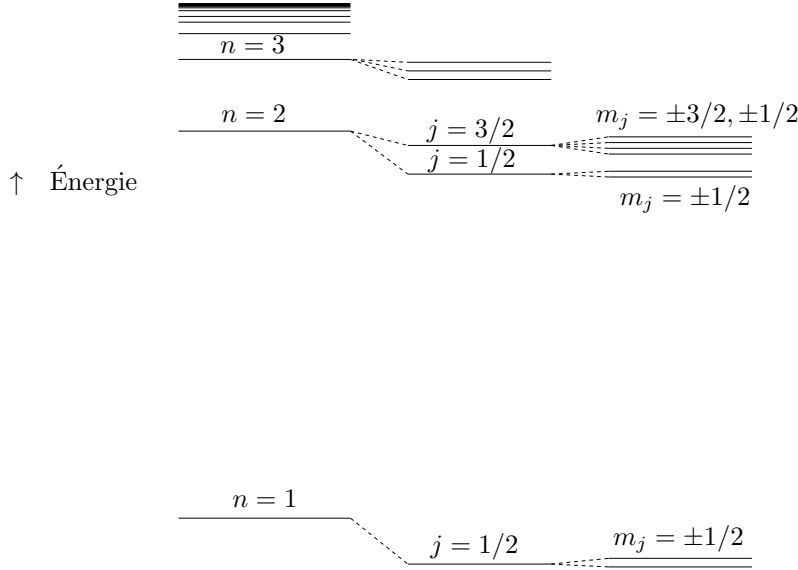


FIGURE 6.3 – Séparation des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène (pas à l'échelle). À gauche, les niveaux selon la théorie non relativiste sans champ magnétique qui ne dépendent que du nombre quantique principal n . Au centre, la structure fine avec les niveaux des différents j séparés. À droite, 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.

Prenons le champ magétique \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

$$\vec{A} = -\frac{B}{2}(x_2\vec{e}_1 - x_1\vec{e}_2). \quad (6.86)$$

Au niveau des opérateurs, avec ce choix de potentiel vectoriel on trouve que

$$\vec{P} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{P} = \frac{B}{2}\mathbf{L}_3 \quad (6.87)$$

et alors

$$\mathbf{H} = \frac{\vec{P}^2}{2m_e} - \frac{Be}{2m_e c}\mathbf{L}_3 + \frac{B^2 e^2}{8m_e c^2}(\mathbf{X}_1^2 + \mathbf{X}_2^2) + \dots \quad (6.88)$$

Pour prendre en compte aussi le moment magnétique $\vec{\mu}$ induit par le spin de l'électron, il faut inclure le terme supplémentaire

$$-\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\frac{Be}{m_e c}\mathbf{S}_3. \quad (6.89)$$

On va ensuite négliger le terme quadratique en B et étudier le hamiltonien

$$\mathbf{H} = \frac{\vec{P}^2}{2m_e} - \frac{Be}{2m_e c}(\mathbf{L}_3 + 2\mathbf{S}_3) + \mathbf{H}_{\text{LS}} + \mathbf{V}_{\text{Coulomb}} \quad (6.90)$$

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

$$\mathbf{L}_3 + 2\mathbf{S}_3 = \mathbf{J}_3 + \mathbf{S}_3 \quad (6.91)$$

alors la différence d'énergies au premier ordre est

$$\begin{aligned} \delta E &= -\frac{Be}{2m_e c} \langle n, l, \frac{1}{2}, j, m_j | (\mathbf{J}_3 + \mathbf{S}_3) | n, l, \frac{1}{2}, j, m_j \rangle \\ &= -\frac{Be}{2m_e c} (\hbar m_j + \langle n, l, \frac{1}{2}, j, m_j | \mathbf{S}_3 | n, l, \frac{1}{2}, j, m_j \rangle) \end{aligned} \quad (6.92)$$

2. Le facteur 2 devant le spin de l'électron se justifie en détail dans la théorie relativiste.

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 :

$$|j = l \pm \frac{1}{2}, l, s = \frac{1}{2}, m_j\rangle = \pm \sqrt{\frac{l \pm m_j + \frac{1}{2}}{2l+1}} |\phi_{l, m_j - \frac{1}{2}}\rangle \otimes |\chi_{\frac{1}{2}}\rangle + \sqrt{\frac{l \mp m_j + \frac{1}{2}}{2l+1}} |\phi_{l, m_j + \frac{1}{2}}\rangle \otimes |\chi_{-\frac{1}{2}}\rangle \quad (6.93)$$

d'où

$$\begin{aligned} \langle n, l, \frac{1}{2}, j, m_j | \mathbf{S}_3 | n, l, \frac{1}{2}, j, m_j \rangle &= \frac{\hbar}{2} \frac{1}{2l+1} \left(l \pm m_j + \frac{1}{2} - \left(l \mp m_j + \frac{1}{2} \right) \right) \\ &= \frac{\pm \hbar m_j}{2l+1} \quad (\text{pour } j = l \pm \frac{1}{2}) \end{aligned} \quad (6.94)$$

En conclusion, on obtient pour la différence d'énergies

$$\delta E = -\frac{\hbar B e}{2m_e c} m_j \left(1 \pm \frac{1}{2l+1} \right) \quad (j = l \pm \frac{1}{2}). \quad (6.95)$$

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 $\hat{\mathbf{L}}^2$, $\hat{\mathbf{S}}^2$, \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 potentiels *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 en temps (*états stationnaires*). Mais il y a aussi intérêt à étudier des systèmes avec une dépendance du temps explicite, $\mathbf{V} = \mathbf{V}(\vec{\mathbf{X}}, t)$, par exemple, un atome dans un champ électromagnétique dépendant du temps, comme celui associé à une onde électromagnétique. La partie dépendante du temps du potentiel 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'un laser.

7.1 Système à deux états avec un potentiel oscillatoire

Un système important 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

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}(t) = \begin{pmatrix} E_1 & \delta e^{i\omega t} \\ \delta e^{-i\omega t} & E_2 \end{pmatrix}. \quad (7.1)$$

Ici E_1 , E_2 , δ et ω sont des constantes réelles; on supposera $E_2 > E_1$. Pour $\delta = 0$ il n'y a pas de dépendance en temps, et l'équation de Schrödinger est facile à résoudre :

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}t}|\psi(0)\rangle = \begin{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} \end{pmatrix} |\psi(0)\rangle \quad (\text{quand } \delta = 0). \quad (7.2)$$

Pour le cas $\delta \neq 0$ 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

En séparant le hamiltonien dans une partie \mathbf{H}_0 indépendante du temps et une partie $\mathbf{W}(t)$ dépendante du temps,

$$\mathbf{H}(t) = \mathbf{H}_0 + \mathbf{W}(t) \quad (7.3)$$

on définit l'état $|\psi(t)\rangle_I$ par

$$|\psi(t)\rangle_I = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}_0 t} |\psi(t)\rangle. \quad (7.4)$$

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

$$\begin{aligned}
& i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \mathbf{H}(t) |\psi(t)\rangle \\
\Leftrightarrow & i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t} |\psi(t)\rangle_I \right) = (\mathbf{H}_0 + \mathbf{W}(t)) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t} |\psi(t)\rangle_I \\
\Leftrightarrow & e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I + \mathbf{H}_0 |\psi(t)\rangle \right) = (\mathbf{H}_0 + \mathbf{W}(t)) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t} |\psi(t)\rangle_I \\
\Leftrightarrow & e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I = \mathbf{W}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t} |\psi(t)\rangle_I.
\end{aligned} \tag{7.5}$$

Si on définit

$$\mathbf{W}_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t} \mathbf{W}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t} \tag{7.6}$$

alors on obtient une équation ressemblante à celle de Schrödinger pour $|\psi(t)\rangle_I$:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I = \mathbf{W}_I(t) |\psi(t)\rangle_I.} \tag{7.7}$$

On suppose maintenant qu'on connaît les états propres $|\phi_n\rangle$ et les valeurs propres E_n de \mathbf{H}_0 exactement. On décompose l'état $|\psi(t)\rangle_I$ par rapport à la base $\{|\phi_n\rangle\}$,

$$|\psi(t)\rangle_I = \sum_n c_n(t) |\phi_n\rangle, \quad \langle \phi_n | \psi(t)\rangle_I = c_n(t), \tag{7.8}$$

et on multiplie éq. (7.7) à la gauche par $\langle \phi_n |$ pour obtenir une équation pour les c_n ,

$$\dot{c}_n(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle \phi_n | e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t} \mathbf{W}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t} |\psi(t)\rangle_I. \tag{7.9}$$

Cette dernière se simplifie si on insère un facteur $\mathbf{1} = \sum_m |\phi_m\rangle \langle \phi_m|$ entre l'exponentielle et $|\psi(t)\rangle_I$ et si on utilise que $\langle \phi_n | e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t} = e^{\frac{i}{\hbar} E_n t} \langle \phi_n |$ et que $e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t} |\phi_m\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} |\phi_m\rangle$:

$$\boxed{\dot{c}_n(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_m e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) t} \langle \mathbf{W}(t) \rangle_{nm} c_m(t) \quad \text{avec } \langle \mathbf{W}(t) \rangle_{nm} = \langle \phi_n | \mathbf{W}(t) | \phi_m \rangle.} \tag{7.10}$$

Retour au système à deux états

Pour le hamiltonien d'éq. (7.1), on pose

$$\mathbf{H}_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{W}(t) = \begin{pmatrix} 0 & \delta e^{i\omega t} \\ \delta e^{-i\omega t} & 0 \end{pmatrix}, \quad |\phi_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\phi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{7.11}$$

On a donc

$$\langle \mathbf{W}(t) \rangle_{11} = \langle \mathbf{W}(t) \rangle_{22} = 0, \quad \langle \mathbf{W}(t) \rangle_{12} = \delta e^{i\omega t}, \quad \langle \mathbf{W}(t) \rangle_{21} = \delta e^{-i\omega t}. \tag{7.12}$$

Éq. (7.10) devient

$$\dot{c}_1(t) = \frac{\delta}{i\hbar} e^{-i\Omega t} c_2(t), \quad \dot{c}_2(t) = \frac{\delta}{i\hbar} e^{i\Omega t} c_1(t) \quad \text{avec } \Omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} - \omega. \tag{7.13}$$

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),

$$c_1 = e^{-i\frac{\Omega}{2}t} \left(\cos \omega_R t + \frac{i\Omega}{2\omega_R} \sin \omega_R t \right), \quad c_2 = e^{i\frac{\Omega}{2}t} \left(-\frac{i\delta}{\hbar\omega_R} \sin \omega_R t \right) \tag{7.14}$$

où on a défini la *fréquence de Rabi* par

$$\omega_R = \sqrt{\frac{\Omega^2}{4} + \frac{\delta^2}{\hbar^2}} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{(E_2 - E_1 - \hbar\omega)^2}{4} + \delta^2}. \tag{7.15}$$

La probabilité de trouver le système dans l'état $|\phi_2\rangle$,

$$|c_2|^2 = \frac{\delta^2}{\hbar^2 \omega_R^2} \sin^2 \omega_R t \quad (7.16)$$

est alors une fonction oscillatoire du temps avec fréquence angulaire ω_R : *oscillations de Rabi*. L'amplitude est ≤ 1 et devient 1 quand

$$\omega \approx \frac{E_2 - E_1}{\hbar}, \quad (7.17)$$

c.-à-d. quand la fréquence angulaire du potentiel $\mathbf{W}(t)$ (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. (7.17), avec la largeur à mi-hauteur de la courbe donnée par $4\delta/\hbar$.

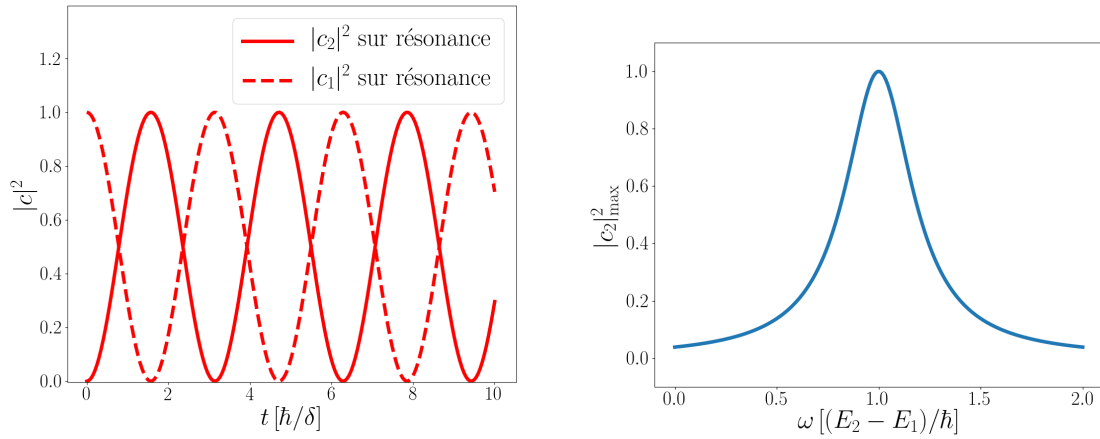


FIGURE 7.1 – À gauche, oscillations de Rabi pour le cas résonant $\hbar\omega = E_2 - E_1$. À droite, l'amplitude de l'oscillation en fonction de ω pour $\delta = 0.1(E_2 - E_1)$.

Applications :

- Résonance magnétique nucléaire
- MASER
- Pompes optiques
- ...

Par exemple, pour décrire la résonance magnétique nucléaire, on regarde un noyau de spin- $\frac{1}{2}$, de charge q et de masse m , sans moment cinétique orbital. On applique 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) :

$$\vec{B}_p = B_p (\vec{e}_1 \cos \omega t + \vec{e}_2 \sin \omega t) . \quad (7.18)$$

Le moment magnétique de la particule est

$$\vec{\mu} = -\frac{gq}{2m} \vec{S} \quad (7.19)$$

où g est un facteur constant ($g \approx -5.6$ pour un proton) et m est la masse de la particule. Ainsi le hamiltonien devient

$$\mathbf{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{W}(t), \quad \mathbf{H}_0 = -\frac{gqB_0}{2m} \mathbf{S}_3, \quad \mathbf{W}(t) = -\frac{gqB_p}{2m} (\mathbf{S}_1 \cos \omega t + \mathbf{S}_2 \sin \omega t) . \quad (7.20)$$

Ce hamiltonien correspond à celui d'éq. (7.1) si on pose

$$E_{1,2} = \mp \frac{g\hbar q B_0}{4m}, \quad \delta = -\frac{g\hbar q B_p}{4m}. \quad (7.21)$$

7.2 Théorie des perturbations dépendantes du temps

Un système plus général avec un hamiltonien dépendant du temps n'admettra typiquement pas de solution exacte. Mais au cas où la partie indépendante du temps \mathbf{H}_0 du hamiltonien est exactement soluble, tant que la partie dépendante du temps peut être regardée comme une petite perturbation $\lambda \mathbf{W}(t)$, 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 .

Notre objectif sera donc d'écrire les coefficients $c_n(t)$ dans la décomposition d'éq. (7.8)

$$|\psi(t)\rangle_I = \sum_n c_n(t) |\phi_n\rangle \quad (7.22)$$

(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) dans la forme

$$c_n(t) = c_n^{(0)}(t) + \lambda c_n^{(1)}(t) + \lambda^2 c_n^{(2)}(t) + \dots \quad (7.23)$$

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 indépendants du temps seront à prendre en compte, notamment, la série ne convergera en général pas ; il faudra plutôt l'interpréter comme une série asymptotique.

On définit l'opérateur d'évolution dans la représentation d'interaction $\mathbf{U}_I(t; t_0)$ par

$$|\psi(t)\rangle_I = \mathbf{U}_I(t; t_0) |\psi(t_0)\rangle_I. \quad (7.24)$$

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 $|\phi_i\rangle$,

$$|\psi(0)\rangle = |\phi_i\rangle, \quad (7.25)$$

on a

$$\sum_k c_k(t) |\phi_k\rangle = |\psi(t)\rangle_I = \mathbf{U}_I(t; 0) |\psi(0)\rangle_I = \mathbf{U}_I(t; 0) |\psi(0)\rangle = \mathbf{U}_I(t; 0) |\phi_i\rangle \quad (7.26)$$

et donc, après multiplication par $\langle \phi_n |$ à gauche, les coefficients $c_n(t)$ sont donnés par les éléments de matrice de $\mathbf{U}_I(t; 0)$,

$$c_n(t) = \langle \phi_n | \mathbf{U}_I(t; 0) | \phi_i \rangle. \quad (7.27)$$

Afin d'obtenir une expression explicite pour $\mathbf{U}_I(t; t_0)$ qui permettra de calculer ces éléments de matrice, on injecte l'expression d'éq. (7.24) dans l'éq. (7.7) qui gère l'évolution temporelle de $|\psi(t)\rangle_I$,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U}_I(t; t_0) |\psi(t_0)\rangle_I = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I = \lambda \mathbf{W}_I(t) |\psi(t)\rangle_I = \lambda \mathbf{W}_I \mathbf{U}_I(t; t_0) |\psi(t_0)\rangle_I. \quad (7.28)$$

Alors l'opérateur d'évolution vérifie de son tour une équation de Schrödinger avec le "hamiltonien" $\lambda \mathbf{W}_I$,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U}_I(t; t_0) = \lambda \mathbf{W}_I(t) \mathbf{U}_I(t; t_0) \quad (7.29)$$

et la condition initiale

$$\mathbf{U}_I(t_0; t_0) = \mathbf{1}. \quad (7.30)$$

Si \mathbf{W}_I était indépendant du temps, on pourrait simplement intégrer cette équation différentielle et trouver

$$\mathbf{U}_I(t; t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\lambda \mathbf{W}_I} \quad (?)$$

mais puisque $\mathbf{W}_I(t)$ est en fait dépendant du temps, en général $[\mathbf{W}_I(t), \mathbf{W}_I(t')] \neq 0$ pour $t \neq t'$, et la solution d'éq. (7.29) est moins simple. Pour la trouver, notons que l'éq. (7.29) et la condition initiale donnent l'équation intégrale

$$\mathbf{U}_I(t; t_0) = \mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \lambda \mathbf{W}_I(t') \mathbf{U}_I(t'; t_0) dt' \quad (7.31)$$

que l'on peut résoudre itérativement :

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_I(t; t_0) &= \mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \lambda \mathbf{W}_I(t') \mathbf{U}_I(t'; t_0) dt' \\ &= \mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \lambda \mathbf{W}_I(t') \left(\mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t'} \lambda \mathbf{W}_I(t'') \mathbf{U}_I(t''; t_0) dt'' \right) dt' \\ &= \mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \lambda \mathbf{W}_I(t') \left(\mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t'} \lambda \mathbf{W}_I(t'') \left(\mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t''} \lambda \mathbf{W}_I(t''') \mathbf{U}_I(t'''; t_0) dt''' \right) dt'' \right) dt' \\ &= \dots \\ &= \mathbf{1} + \frac{\lambda}{i\hbar} \int_{t_0}^t \mathbf{W}_I(t') dt' + \left(\frac{\lambda}{i\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} \mathbf{W}_I(t') \mathbf{W}_I(t'') dt'' dt' \\ &\quad + \left(\frac{\lambda}{i\hbar} \right)^3 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} \int_{t_0}^{t''} \mathbf{W}_I(t') \mathbf{W}_I(t'') \mathbf{W}_I(t''') dt''' dt'' dt' + \mathcal{O}(\lambda^4). \end{aligned} \quad (7.32)$$

Les termes de cette *série de Dyson* peuvent ainsi être calculés, ordre par ordre en λ , pour obtenir l'expression de $\mathbf{U}_I(t; t_0)$ 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

$$\mathbf{U}_I(t; t_0) = \text{T exp} \left(-\frac{i}{\hbar} \lambda \int_{t_0}^t \mathbf{W}_I(t') dt' \right) \quad (7.33)$$

où le symbole 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 $\mathbf{U}_I(t; 0)$ selon éq. (7.32) dans éq. (7.27) pour obtenir l'expression des contributions à $c_n(t)$ aux différents ordres en λ , voir éq. (7.23). On note que

$$\langle \phi_n | \mathbf{W}_I(t) | \phi_i \rangle = e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i)t} \langle \phi_n | \mathbf{W}(t) | \phi_i \rangle \quad (7.34)$$

et que

$$\begin{aligned} \langle \phi_n | \mathbf{W}_I(t) \mathbf{W}_I(t') | \phi_i \rangle &= \sum_m \langle \phi_n | \mathbf{W}_I(t) | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \mathbf{W}_I(t') | \phi_i \rangle \\ &= \sum_m e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t} e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_i)t'} \langle \phi_n | \mathbf{W}(t) | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \mathbf{W}(t') | \phi_i \rangle \end{aligned} \quad (7.35)$$

ce qui donne enfin, aux premiers deux ordres,

$$\begin{aligned} c_n^{(0)}(t) &= \delta_{in} \\ c_n^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i)t'} \langle \mathbf{W}(t') \rangle_{ni} dt' \\ c_n^{(2)}(t) &= \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \sum_m \int_0^t \int_0^{t'} e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t'} e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_i)t''} \langle \mathbf{W}(t') \rangle_{nm} \langle \mathbf{W}(t'') \rangle_{mi} dt'' dt' \\ &\quad \vdots \end{aligned} \quad (7.36)$$

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

$$\lambda \mathbf{W}(t) = \mathbf{W}_0 \Theta(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ \mathbf{W}_0, & t \geq 0 \end{cases}, \quad \mathbf{W}_0 \text{ pas dépendant de } t. \quad (7.37)$$

À noter que \mathbf{W}_0 ne dépend pas du temps mais peut toujours être une fonction générale d'autres opérateurs comme $\vec{\mathbf{X}}$. On a

$$\lambda c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i)t'} \langle \mathbf{W}_0 \rangle_{ni} dt' = \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i)t}}{E_n - E_i} \langle \mathbf{W}_0 \rangle_{ni}. \quad (7.38)$$

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 $\Delta E \equiv E_n - E_i$)

$$\begin{aligned} |c_n(t)|^2 &\approx \lambda^2 |c_n^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{(\Delta E)^2} \left| 1 - e^{\frac{i}{\hbar}\Delta E t} \right|^2 |\langle \mathbf{W}_0 \rangle_{ni}|^2 \\ &= \frac{1}{(\Delta E)^2} \left(2 - 2 \cos\left(\frac{\Delta E t}{\hbar}\right) \right) |\langle \mathbf{W}_0 \rangle_{ni}|^2 \\ &= \frac{4}{(\Delta E)^2} \sin^2\left(\frac{\Delta E t}{2\hbar}\right) |\langle \mathbf{W}_0 \rangle_{ni}|^2. \end{aligned} \quad (7.39)$$

Le *taux de transition* peut s'écrire

$$\begin{aligned} R_{i \rightarrow n} &= \frac{d}{dt} |c_n|^2 = \frac{4}{(\Delta E)^2} 2 \sin\left(\frac{\Delta E t}{2\hbar}\right) \cos\left(\frac{\Delta E t}{2\hbar}\right) \frac{\Delta E}{2\hbar} |\langle \mathbf{W}_0 \rangle_{ni}|^2 \\ &= \frac{2}{\hbar \Delta E} \sin\left(\frac{\Delta E t}{\hbar}\right) |\langle \mathbf{W}_0 \rangle_{ni}|^2. \end{aligned} \quad (7.40)$$

Dans la limite $t \rightarrow \infty$, en utilisant une représentation de la distribution delta donnée par

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin(\omega t)}{\omega} = \pi \delta(\omega),$$

on obtient la *règle d'or de Fermi*

$$R_{i \rightarrow n} \stackrel{t \rightarrow \infty}{=} \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_i) |\langle \mathbf{W}_0 \rangle_{ni}|^2. \quad (7.41)$$

En pratique, l'apparence de la distribution delta doit se comprendre comme suit : on ne regarde pas un seul état final $|\phi_n\rangle$ mais un continuum d'états $\{|\phi_n\rangle\}$ avec des énergies similaires et proches de E_i , et avec des éléments de matrice $\langle \mathbf{W}_0 \rangle_{ni}$ approximativement égales. 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 éq. (7.41) peut s'écrire

$$R_{i \rightarrow \{n\}} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_n) |\langle \mathbf{W}_0 \rangle_{ni}|^2 \Big|_{E_n \approx E_i}. \quad (7.42)$$

Si la perturbation a été active pour suffisamment longtemps, la probabilité de faire une transition qui ne conserve pas l'énergie devient négligeable. Par contre, 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.

Cas spécial : perturbation harmonique

Maintenant on va regarder le cas d'une perturbation sinusoïdale

$$\lambda \mathbf{W}(t) = \Theta(t) \left(\mathbf{W}_0 e^{i\omega t} + \mathbf{W}_0^\dagger e^{-i\omega t} \right), \quad \mathbf{W}_0 \text{ pas explicitement dépendant de } t. \quad (7.43)$$

Si l'état du système à $t < 0$ (où la perturbation est absente) est de nouveau $|\phi_i\rangle$, alors on obtient

$$\begin{aligned} \lambda c_n^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i)t'} \left(\langle \mathbf{W}_0 \rangle_{ni} e^{i\omega t'} + \langle \mathbf{W}_0^\dagger \rangle_{ni} e^{-i\omega t'} \right) dt' \\ &= \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i + \hbar\omega)t}}{E_n - E_i} \langle \mathbf{W}_0 \rangle_{ni} + \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i - \hbar\omega)t}}{E_n - E_i} \langle \mathbf{W}_0^\dagger \rangle_{ni}. \end{aligned} \quad (7.44)$$

Ce résultat est similaire à éq. (7.38) : 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 \mathbf{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. (7.42), on trouve

$$R_{i \rightarrow \{n\}} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_n) |\langle \mathbf{W}_0 \rangle_{ni}|^2 \Big|_{E_n \approx E_i \pm \hbar\omega} \quad (7.45)$$

(on note que $|\langle \mathbf{W}_0^\dagger \rangle_{ni}|^2 = |\langle \mathbf{W}_0 \rangle_{ni}|^2 = |\langle \mathbf{W}_0^\dagger \rangle_{in}|^2 = |\langle \mathbf{W}_0 \rangle_{in}|^2$). Il en découle la relation du *bilan détaillé* entre les états d'énergie E et $E' = E + \hbar\omega$:

$$\frac{\text{taux d'émission stimulée } E' \rightarrow E}{\text{densité d'états à } E} = \frac{\text{taux d'absorption } E \rightarrow E'}{\text{densité d'états à } E'}. \quad (7.46)$$

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

$$\vec{A}(\vec{x}, t) = A_0 \vec{\varepsilon} \cos(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t) = \frac{A_0}{2} \vec{\varepsilon} \left(e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} + e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} \right). \quad (7.47)$$

Ici $\vec{\varepsilon}$ est un vecteur unitaire constant qui indique la direction de polarisation, et $\vec{k} \perp \vec{\varepsilon}$ est le vecteur d'onde qui indique la direction de propagation ; il vérifie $\vec{k}^2 c^2 = \omega^2$. Comme expliqué dans section 6.6, pour coupler l'électron à un potentiel vectoriel \vec{A} , il faut remplacer

$$\vec{\mathbf{P}} \rightarrow \vec{\mathbf{P}} - \frac{e}{c} \vec{\mathbf{A}}, \quad \vec{\mathbf{P}}^2 \rightarrow \vec{\mathbf{P}}^2 - \frac{e}{c} \left(\vec{\mathbf{P}} \cdot \vec{\mathbf{A}} + \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{P}} \right) + \frac{e^2}{c^2} \vec{\mathbf{A}}^2.$$

Si \vec{A} vérifie la condition de jauge de Coulomb, alors $\vec{\mathbf{P}} \cdot \vec{\mathbf{A}} = \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{P}}$. Pour un hamiltonien sans champ électromagnétique externe donné par $\mathbf{H}_0 = \frac{\vec{\mathbf{P}}^2}{2m} + \mathbf{V}(\vec{\mathbf{X}})$, le hamiltonien complet est

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{W}(t), \quad \mathbf{W}(t) = -\frac{eA_0}{2mc} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{\mathbf{P}} \left(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\mathbf{X}}} e^{i\omega t} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\mathbf{X}}} e^{-i\omega t} \right) + \mathcal{O}(A_0^2). \quad (7.48)$$

Pour une onde qui arrive à l'atome à $t = 0$ (alors $\vec{A} = \vec{0}$ pour $t < 0$), on obtient donc une expression de la forme d'éq. (7.43) en posant

$$\mathbf{W}_0 = -\frac{eA_0}{2mc} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{\mathbf{P}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\mathbf{X}}}. \quad (7.49)$$

On va maintenant étudier le processus d'absorption dans l'*approximation du dipôle* où on négligera les termes $\mathcal{O}(|\vec{k} \cdot \vec{\mathbf{X}}|)$ dans éq. (7.49). Cette approximation est justifiée car la longueur d'onde λ du champ électromagnétique externe est grande devant l'échelle spatiale caractéristique de l'atome 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, $\hbar\omega$ est forcément de l'ordre des différences des niveaux d'énergie, alors

$$\hbar\omega \sim \frac{e^2}{a_0} \quad (7.50)$$

et donc, avec $\omega = c/\lambda$,

$$\frac{\hbar c}{\lambda} \sim \frac{e^2}{a_0} \Rightarrow a_0 \sim \alpha\lambda, \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}. \quad (7.51)$$

(Pour un atome hydrogénéoïde 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 du dipôle, on remplace l'exponentielle dans éq. (7.49) par le term constant 1 :

$$\mathbf{W}_0 = -\frac{eA_0}{2mc} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{\mathbf{P}}. \quad (7.52)$$

On obtient pour le taux d'absorption

$$R_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \frac{e^2 A_0^2}{4m^2 c^2} \left| \langle n | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{\mathbf{P}} | i \rangle \right|^2. \quad (7.53)$$

Or $\vec{\mathbf{P}} = \frac{m}{i\hbar} [\vec{\mathbf{X}}, \mathbf{H}_0]$ et $|i\rangle$ et $\langle n|$ sont états propres de \mathbf{H}_0 avec énergies E_i et E_n , alors on a

$$\langle n | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{\mathbf{P}} | i \rangle = \frac{m}{i\hbar} \langle n | \left(\vec{\varepsilon} \cdot \vec{\mathbf{X}} \mathbf{H}_0 - \mathbf{H}_0 \vec{\varepsilon} \cdot \vec{\mathbf{X}} \right) | i \rangle = \frac{m}{i\hbar} (E_i - E_n) \langle n | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{\mathbf{X}} | i \rangle. \quad (7.54)$$

Le taux d'absorption devient

$$\begin{aligned} R_{i \rightarrow n} &= \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \frac{e^2 A_0^2}{4m^2 c^2} \frac{m^2}{\hbar^2} (E_n - E_i)^2 \left| \langle n | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{\mathbf{X}} | i \rangle \right|^2 \\ &= \frac{\pi e^2 A_0^2 \omega^2}{2\hbar c^2} \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \left| \langle n | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{\mathbf{X}} | i \rangle \right|^2. \end{aligned} \quad (7.55)$$

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

$$\boxed{\sigma_{\text{abs}} = 4\pi^2 \alpha \hbar\omega \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \left| \langle n | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{\mathbf{X}} | i \rangle \right|^2}. \quad (7.56)$$

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 de l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène (ou d'un atome hydrogénéoïde). On cherche les nombres quantiques tels que l'élément de matrice

$$\langle n_n, l_n, m_n | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{\mathbf{X}} | n_i, l_i, m_i \rangle = \int_0^\infty dr \int_{-1}^1 d \cos \theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 R_{n_n l_n}(r) Y_{l_n}^{m_n*}(\theta, \phi) \vec{\varepsilon} \cdot \vec{x} R_{n_i l_i}(r) Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \phi) \quad (7.57)$$

est non nul. Les coordonnées cartésiennes x_1, x_2, x_3 peuvent être développés en harmoniques sphériques :

$$\begin{aligned} x_1 &= r \sin \theta \cos \phi = r \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_1^{-1} - Y_1^1), \\ x_2 &= r \sin \theta \sin \phi = r i \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_1^{-1} + Y_1^1), \\ x_3 &= r \cos \theta = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0. \end{aligned} \quad (7.58)$$

La partie angulaire de l'élément de matrice devient donc

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^1 d \cos \theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{l_n}^{m_n*} \left(\varepsilon_1 \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_1^{-1} - Y_1^1) + i\varepsilon_2 \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_1^{-1} + Y_1^1) + \varepsilon_3 \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0 \right) Y_{l_i}^{m_i} \\ &= \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \int_{-1}^1 d \cos \theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{l_n}^{m_n*} \left(\frac{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2}{\sqrt{2}} Y_1^{-1} - \frac{\varepsilon_1 - i\varepsilon_2}{\sqrt{2}} Y_1^1 + \varepsilon_3 Y_1^0 \right) Y_{l_i}^{m_i}. \end{aligned} \quad (7.59)$$

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*) :

$$Y_l^m Y_{l_i}^{m_i} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \sum_{LM} \sqrt{\frac{(2l+1)(2l_i+1)}{2L+1}} C_{l0;l_i0}^{L0} C_{lm;l_i m_i}^{LM} Y_L^M. \quad (7.60)$$

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. (7.59) 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

$$\langle n_n, l_n, m_n | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{X} | n_i, l_i, m_i \rangle \propto \left(C_{1,-1;l_i m_i}^{l_n m_n} \frac{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2}{\sqrt{2}} - C_{1,1;l_i m_i}^{l_n m_n} \frac{\varepsilon_1 - i\varepsilon_2}{\sqrt{2}} + C_{1,0;l_i m_i}^{l_n m_n} \varepsilon_3 \right). \quad (7.61)$$

- 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.(7.59) ; dans ce cas, l'intégrale s'annule par parité. On en déduit une première *règle de sélection* pour $\Delta l = l_n - l_i$:

$$\Delta l = \pm 1. \quad (7.62)$$

- 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 $\Delta m = m_n - m_i$:

$$\Delta m = \pm 1, 0. \quad (7.63)$$

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.

Annexe A

Sujets complémentaires

Par manque de temps on n'a pas pu aborder tout ce qui pourrait (ou même devrait) faire partie d'un cours de mécanique quantique au niveau L3. Pour ceux et celles qui poursuivront leurs études de physique dans le master à Montpellier, une partie des sujets suivants se trouvera dans le programme des modules "Atomes, molécules et rayonnement" et "Physique quantique avancée" en M1. Ils sont tous, bien sûr, traités en tout détail dans la littérature.

Voici alors une liste (non exhaustive) de quelques sujets proposés pour étude indépendante afin de compléter le présent cours :

- Systèmes à plusieurs particules, atome d'hélium, statistique quantique
- Intrication, inégalités de Bell
- Information quantique, cryptographie quantique, ordinateurs quantiques, décohérence
- Méthodes variationnelles, méthodes numériques pour la chimie quantique
- Physique atomique avancée, physique moléculaire et nucléaire
- Représentation de Heisenberg
- Intégrales de chemin
- Effet Aharonov-Bohm
- Théorie de la diffusion quantique