

Mécanique quantique
Cours de l'École polytechnique

Jean-Louis Basdevant et Jean Dalibard

Février 2002

Table des matières

Avant-Propos	7
Constantes physiques	13
1 Phénomènes quantiques	15
1 L'expérience de Franck et Hertz	17
2 Interférences des ondes de matière	20
3 L'expérience de Davisson et Germer	24
4 Résumé de quelques idées importantes	29
2 La fonction d'onde et l'équation de Schrödinger	33
1 La fonction d'onde	35
2 Interférences et principe de superposition	36
3 Paquets d'ondes libres	40
4 Mesures d'impulsion et relations d'incertitude	45
5 L'équation de Schrödinger	48
6 Mesure d'impulsion par « temps de vol »	50
3 Grandeurs physiques et mesures	55
1 Une mesure en mécanique quantique	56
2 Grandeurs physiques et observables	58
3 Résultats possibles d'une mesure	61
4 Fonctions propres de l'énergie et états stationnaires	64
5 Courant de probabilité	66
6 Franchissement de barrières de potentiel	67
4 Quantification des énergies de systèmes simples	77
1 États liés et états de diffusion	77
2 Oscillateur harmonique à une dimension	80
3 Puits de potentiel carrés	84
4 Conditions aux limites périodiques	89
5 Puits double ; la molécule d'ammoniac	92
6 Applications du modèle du double puits	97

5	Principes de la mécanique quantique	103
1	Espace de Hilbert	104
2	Opérateurs dans l'espace de Hilbert	106
3	Le théorème spectral	108
4	Mesure d'une grandeur physique	112
5	Principes de la mécanique quantique	114
6	Structure de l'espace de Hilbert	117
7	Évolution réversible et mesure	120
6	Systèmes à deux états	127
1	Espace de Hilbert à deux dimensions	128
2	Un exemple familier : la polarisation de la lumière	128
3	Le modèle de la molécule d'ammoniac	132
4	Molécule NH_3 dans un champ électrique	135
5	Champ oscillant et effet maser	140
6	Principe et applications du maser	142
7	Commutation des observables	147
1	Relations de commutation	148
2	Relations d'incertitude	149
3	Théorème d'Ehrenfest	150
4	Observables qui commutent	154
5	L'oscillateur harmonique	159
8	L'expérience de Stern et Gerlach	169
1	Le principe de l'expérience	169
2	La description quantique du problème	173
3	Les observables $\hat{\mu}_x$ et $\hat{\mu}_y$	175
4	Discussion	177
5	Description complète de l'atome	180
6	Évolution de l'atome dans un champ magnétique	183
7	Conclusion	187
9	Méthodes d'approximation	189
1	Méthode des perturbations	189
2	La méthode variationnelle	195
10	Le moment cinétique	201
1	Relations de commutation	202
2	Valeurs propres du moment cinétique	202
3	Le moment cinétique orbital	208
4	Moment cinétique et moment magnétique	213
11	Première description des atomes	219
1	Système à deux corps – Mouvement relatif	220

2	Mouvement dans un potentiel central	222
3	L'atome d'hydrogène	227
4	Atomes hydrogénoïdes	236
5	Atomes muoniques	236
6	Spectre des alcalins	238
12	Spin 1/2 et résonance magnétique	243
1	Espace de Hilbert du spin 1/2	245
2	Description complète d'une particule de spin 1/2	247
3	Moment magnétique de spin	248
4	Variables d'espace et de spin non corrélées	251
5	La résonance magnétique	251
13	Addition des moments cinétiques	263
1	Addition des moments cinétiques	264
2	Structure fine	272
3	Raie à 21 cm de l'hydrogène	275
14	Etats intriqués, Paradoxe EPR	287
1	Le paradoxe EPR	288
2	La cryptographie quantique	296
3	L'ordinateur quantique	301
15	Lagrangien et hamiltonien	307
1	Formalisme lagrangien et principe de moindre action	308
2	Formalisme canonique de Hamilton et Jacobi	311
3	Mécanique analytique et mécanique quantique	313
4	Particule dans un champ électromagnétique	315
5	Force de Lorentz en mécanique quantique	316
16	Particules identiques	323
1	L'indiscernabilité de deux particules identiques	324
2	Système de deux particules ; opérateur d'échange	326
3	Principe de Pauli	328
4	Conséquences physiques	331
17	Evolution des systèmes	345
1	Perturbations dépendant du temps	346
2	Interaction d'un atome avec une onde lumineuse	349
3	Désintégration d'un système	356
4	Relation d'incertitude temps-énergie	363
18	Processus de collision	369
1	Notion de section efficace	370
2	Calcul quantique à l'approximation de Born	373
3	Exploration des systèmes composés	379

4	Théorie générale de la diffusion	384
5	Diffusion à basse énergie	388
19	Physique qualitative	393
1	Particule confinée et énergie de l'état fondamental	394
2	Forces gravitationnelles et électrostatiques	398
3	Catastrophe gravitationnelle	404
20	Historique de la mécanique quantique	409
1	L'origine des concepts quantiques	409
2	Le spectre atomique	410
3	Le spin	412
4	La mécanique quantique matricielle	413
5	La mécanique ondulatoire	415
6	La formalisation	415
7	Quelques repères dans l'histoire récente	416
A	Notions sur les probabilités	419
1	Notions fondamentales	419
2	Exemples de lois de probabilités	420
3	Variables aléatoires	421
4	Moments d'une distribution de probabilité	423
B	Distribution de Dirac, transformée de Fourier	427
1	Distribution de Dirac ou « fonction » δ	427
2	Distributions	429
3	Transformation de Fourier	432
C	Opérateurs en dimension infinie	437
1	Éléments de matrice d'un opérateur	437
2	Bases continues	438
D	L'opérateur densité	443
1	Etats purs	444
2	Mélanges statistiques	447
3	Exemples d'opérateurs densité	449
4	Systèmes intriqués	452
E	Solutions des exercices	455

Avant-propos

Felix qui potuit rerum cognoscere causas
(Heureux celui qui a pu pénétrer les causes secrètes des choses)
Goscinny et Uderzo, Astérix en Corse, 1973, page 22
voir aussi : Virgile, *Géorgiques*, II

La mécanique quantique a d'inattendu que l'on n'arrive pas jusqu'à présent à la mettre en défaut. La seule indication qu'une « nouvelle » forme de physique pourrait exister se trouve dans la cosmologie, et concerne les 10^{-43} premières secondes de l'univers. Cela contraste avec toutes les autres théories physiques. La physique quantique a germé au début du XX^e siècle de l'interrogation des physiciens devant une quantité de faits expérimentaux qui s'accumulaient sans pouvoir être interprétés globalement. Interrogation extraordinairement ambitieuse et féconde qui en fait l'une des grandes aventures intellectuelles de l'humanité, peut-être la plus grande du XX^e siècle.

Sa naissance est inattendue. On raconte qu'au début du XIX^e siècle, Auguste Comte affirmait qu'il serait à jamais impossible de connaître la composition chimique des astres faute de pouvoir aller y voir¹. S'il avait aussi pensé à l'intérieur d'un four chaud, qui sur ce plan n'est guère plus engageant, Auguste Comte aurait, par la raison pure, posé le berceau expérimental de la mécanique quantique.

La physique quantique perce fortuitement dans une idée de Planck sur le rayonnement du corps noir, problème reconnu comme fondamental par les physiciens de l'époque. Elle se développe en parvenant à démêler l'écheveau des données spectroscopiques. Son existence doit beaucoup à l'astrophysique, naissante elle aussi, qui au XIX^e siècle fournissait en abondance des spectres. On s'était rendu compte que les spectres, complexes, caractérisaient les éléments. On y avait découvert des régularités (Balmer, Rydberg). L'analyse phénoménologique donnait un ensemble de recettes efficaces et utiles (Rydberg, Rayleigh, Ritz). Mais rien ne laissait présager le bouleversement des fondements de la physique auquel cette méticuleuse classification allait mener.

Sa destinée est presque inattendue. Construite d'abord phénoménologiquement pour expliquer les lois du rayonnement, elle allait déboucher sur une

¹James Lequeux : *Histoire de l'astronomie*, dans *Le Grand Atlas de l'Astronomie* (Encyclopaedia Universalis).

explication complète de la matière, de la structure des atomes et des molécules. La théorie atomique cesse d'être source de bavardage, devient réalité, et cela frappe les esprits. Dans un article publié en 1948 et intitulé *2400 ans de mécanique quantique*, Schrödinger² qualifie Démocrite, Empédocle et Leucippe, inventeurs de l'atomisme, de « premiers physiciens quantiques ». Il salue là avec enthousiasme l'effort de tous ceux qui avaient participé à la compréhension de la structure fondamentale de la matière. L'atomisme, qui n'est resté pendant plus de deux millénaires qu'une doctrine philosophique, a été dès l'origine source d'âpres débats. Dès 500 avant Jésus Christ, Parménide et les Eléates prônaient au contraire une nature continue de la matière. Leibniz³, en 1704, pensait avoir démontré « pourquoi la notion des atomes est chimérique et ne vient que des conceptions incomplètes des hommes ». Bien entendu, nos lumières sur les atomes et les molécules nous sont venues d'abord des chimistes du XIX^e siècle qui pouvaient réduire les lois des réactions chimiques à des nombres entiers, puis de la théorie cinétique de Maxwell et Boltzmann qui expliquait les propriétés thermodynamiques des gaz à partir de l'hypothèse moléculaire. En étant capable de décrire quantitativement ce que sont les atomes, la mécanique quantique consacre leur essence.

L'étendue de son champ d'application est également inattendue. Rapidement, toute la physique et toute la chimie deviennent quantiques. La théorie rend compte des atomes, de la structure moléculaire, mais aussi de la structure nucléaire, des propriétés des électrons dans les solides, de la conductibilité, des chaleurs spécifiques, etc. L'astrophysique, payée de retour, connaît un extraordinaire développement grâce à la théorie quantique. Celle-ci permet une compréhension profonde et fine du rayonnement, et ouvre des accès nouveaux et quantitatifs au cosmos, à sa composition, aux conditions physiques qui y règnent. La théorie quantique seule permet de comprendre certains états et processus cosmiques : formation et évolution d'étoiles, existence d'astres quantiques comme les naines blanches ou les étoiles à neutrons.

Le bouleversement intellectuel et philosophique qu'elle a provoqué est considérable. Bouleversement conceptuel : pour la première fois, non seulement la raison pure, mais ce qu'on croit être le « sens commun » sont mis en défaut par les faits expérimentaux. On doit construire une nouvelle façon de penser le réel, une nouvelle logique. Il faut façonner une intuition quantique, contraire à l'intuition immédiate. On voit percer une révolution épistémologique. La pensée philosophique va jouer un rôle profond dans la domestication de cette science nouvelle. Kirkegaard, Höffding, Wittgenstein et bien d'autres, avaient déjà découvert les traîtrises du langage courant. Le langage intègre de façon occulte quantité d'*a-priori*; or, un champ expérimental nouveau requiert des concepts et un langage qui lui sont propres. Telle « évidence » n'est que le fruit de notre intuition et de notre perception immédiate des choses. La mécanique quantique semble se complaire à leur donner raison.

²E. Schrödinger, *2400 Jahre Quantenmechanik*, Annalen der Physik **3**, 43 (1948).

³G.W. Leibniz, *Nouveaux essais sur l'entendement humain*.

Elle heurte un certain rationalisme. Il est étonnant de constater que si, à l'heure actuelle, le formalisme, l'appareil mathématique et le cadre opératoire de cette théorie sont universellement reconnus, il existe encore des débats acharnés sur son interprétation et ses implications philosophiques⁴. Pour la première fois sans doute, l'esprit humain se sent parfois dominé par une vérité qu'il a lui-même construite.

Ce qui était réellement insoupçonné dans la théorie quantique était qu'elle s'attaquerait si directement et avec tant de succès à la structure fondamentale de la matière. Il n'y a pas d'indication expérimentale, aujourd'hui, qu'un cadre conceptuel plus riche est nécessaire pour percer le secret des composants ultimes de la matière et de leurs interactions. Parce qu'elle constitue une théorie « complète » des processus fondamentaux qui gouvernent les lois de la physique, cette dernière y a gagné une nouvelle et incomparable dimension.

Par sa puissance analytique et prédictive, la physique quantique a permis de prévoir des effets dont les applications n'ont cessé, depuis une cinquantaine d'années, de bouleverser d'innombrables secteurs de la technologie, d'ouvrir des voies nouvelles, de changer l'ordre de grandeur de ce qu'il était concevable de réaliser. Fabriquer un matériau ayant des propriétés thermiques ou mécaniques adaptées à un usage donné, détecter une déficience dans une fonction biologique et y remédier de façon précise, sont des opérations de moins en moins empiriques, de plus en plus raisonnées. Le développement de la physique des semi-conducteurs, celui de la microélectronique, puis de l'acquisition et du traitement de l'information, de l'accès au savoir, du développement de la communication qui en résultent, imprègnent notre vie quotidienne. Ils constituent une véritable « révolution » dans l'histoire de l'humanité, qui multiplie la puissance de l'esprit comme la révolution industrielle du XIX^e siècle avait multiplié la force de l'homme. Ce gigantesque bond technologique modifie profondément l'ensemble de la vie économique, sociale, politique, au point que l'adaptation de la société à ce progrès devient en soi une question de premier plan, les scientifiques eux-mêmes ne percevant que lentement les répercussions intellectuelles et sociales de ce développement.

Certes, le nombre de problèmes qui se posent croît rapidement à mesure que l'on avance. Le passage au macroscopique, à la physique de « l'infiniment complexe », requiert les méthodes et concepts propres de la mécanique statistique. On ne peut pas tout ramener au microscopique. Là aussi, même si des progrès considérables ont été faits dans les dernières décennies, une multitude de nouvelles questions s'ouvrent sans cesse. Mais il est indéniable que la physique a changé de dimension et de perspectives en entrant dans l'ère quantique.

Rappelons enfin que la construction de la mécanique quantique doit beaucoup à la collaboration active des mathématiciens. Le cadre mathématique de

⁴Voir par exemple B. d'Espagnat, *A la recherche du réel et Une incertaine réalité*, Gauthier-Villars, 1981 et 1985.

la théorie fut posé assez rapidement par Hilbert et Von Neumann. La structure de la théorie, comme celle de la théorie quantique des champs, a été et reste une source fructueuse de sujets de recherche en mathématiques.

La pédagogie de la mécanique quantique a suscité des débats peut-être aussi âpres que ceux sur ses fondements. La plupart des premiers traités était axés sur l'un des deux pôles suivants. Dans les uns, on consacrait plusieurs chapitres à l'explication des échecs des conceptions classiques pour se lancer dans des similitudes longues et parfois obscures. L'autre méthode, plus radicale, consistait à exposer d'abord les beautés et vertus mathématiques de la théorie en mentionnant succinctement et schématiquement quelques affirmations ou faits expérimentaux. Une troisième voie s'est fait jour dans les années 1960. Elle consiste à d'abord décrire les phénomènes quantiques en introduisant, voire en inventant, les structures mathématiques au fur et à mesure que la nécessité s'en fait sentir.

Dans les vingt dernières années, la situation a considérablement évolué pour trois raisons essentielles.

La première est expérimentale. Bon nombre d'expériences fondamentales et faciles à discuter, mais dont la réalisation était techniquement difficile, sont devenues accessibles. Donnons-en deux exemples. L'un est l'expérience d'interférences d'atomes dans un dispositif de trous d'Young ; elle date des années 1990 et nous la décrivons au chapitre 1. Cette expérience permet de parler concrètement et de façon claire de ce qui n'était avant qu'une expérience de pensée (*gedanken experiment*). Le second exemple est celui des interférences de neutrons que nous mentionnons au chapitre 12. Ces expériences, menées au début des années 1980 auprès de réacteurs à haut flux, ont mis un terme à une controverse de 50 ans sur la mesurabilité de la phase de la fonction d'onde, que ce soit dans un champ gravitationnel ou dans un champ magnétique.

La deuxième raison provient de ce que nous pouvons appeler la mise à bas des paradoxes. La réponse expérimentale aux inégalités de Bell est l'une des étapes intellectuelles les plus importantes de l'histoire de la mécanique quantique. Nous possédons des réponses expérimentales, quantitatives, à des questions qui frôlaient la métaphysique. Ces expériences, comme d'autres expériences sur les états intriqués que nous évoquons au chapitre 14, ont changé notre façon de penser. En un sens, on réalise maintenant qu'en opposition avec la majorité des physiciens de son époque, c'est Einstein qui avait raison de penser que l'interprétation de la mécanique quantique pose un véritable problème physique, même si la solution à laquelle il pensait n'était peut-être pas la bonne. Plus récemment, le développement théorique de la décohérence et sa vérification expérimentale sur les systèmes mésoscopiques ont constitué des pas en avant considérables dans la compréhension des fondements de la mécanique quantique.

La troisième raison provient de l'extraordinaire développement des méthodes numériques de simulation et d'imagerie par ordinateur. Nous pouvons véritablement faire une représentation visuelle de processus sur des échelles

très courtes dans l'espace-temps. Cela permet une appréhension intuitive directe radicalement nouvelle de la théorie et de ses conséquences. En exergue de son livre *An Introduction to the Meaning and Structure of Physics*, Léon Cooper écrit, en français dans le texte : « S'il est vrai qu'on construit des cathédrales aujourd'hui dans la Science, il est bien dommage que les gens n'y puissent entrer, ne puissent pas toucher les pierres elles-mêmes ». Les moyens multimedia permettent d'envisager de nouvelles clés d'accès à ces monuments modernes.

Dans ce livre, qui repose sur une expérience d'enseignement de 25 ans à l'Ecole polytechnique, nous avons fait grand usage de ces trois aspects. Peut-être davantage du premier et du troisième, même si le deuxième a joué psychologiquement un rôle clé, illustré au chapitre 14. Nous avons suivi une ligne assez traditionnelle, en commençant par la mécanique ondulatoire pour progressivement se familiariser avec les notions mathématiques essentielles. Nous avons fait de notre mieux pour introduire les outils mathématiques à partir de considérations « problématiques » sur la structure des phénomènes. Le livre est accompagné d'un CD-rom dû à Manuel Joffre, qui contient des exemples, applications, illustrations, liens web, dont nous espérons qu'ils seront utiles pour apprivoiser la théorie. Bien entendu, nous ne pouvons pas prétendre que ce livre soit exempt d'abstraction ou de théorie : les mathématiques sont le langage de la physique. Se forger une intuition directe des phénomènes quantiques est une affaire personnelle qui ne peut résulter que de la pratique de la théorie et des faits expérimentaux, avec tout l'inattendu qu'ils comporteront.

Nous tenons à remercier tous les collègues qui nous ont aidés, tant dans l'enseignement de l'École polytechnique que dans la rédaction des versions successives de ce texte. Nous voudrions ici rendre hommage à la mémoire d'Éric Paré et à celle de Dominique Vautherin. Éric, un merveilleux ami et un physicien des particules remarquable, est disparu accidentellement à 39 ans en juillet 1998. Dominique, théoricien qui avait fait d'importantes contributions à la physique nucléaire et au problème à N corps, a gardé tout son humour, sa générosité et sa merveilleuse intelligence dans le combat contre une maladie qui l'a vaincu en décembre 2000 à l'âge de 59 ans. Tous deux ont fait des contributions décisives à ce texte.

Nous remercions chaleureusement tous nos collègues de la merveilleuse équipe d'enseignement avec qui nous avons travaillé et eu beaucoup d'échanges : Manuel Joffre bien entendu, Florence Albenque, Hervé Arribart, Alain Aspect, Gérard Bastard, Adel Bilal, Alain Blondel, Jean-Noël Chazalviel, Jean-Yves Courtois, Nathalie Deruelle, Henri-Jean Drouhin, Claude Fabre, Hubert Flocard, Philippe Grangier, Denis Gratias, Gilbert Grynberg, François Jacquet, Thierry Jolicoeur, David Langlois, Rémy Mosseri, Pierre Pillet, Daniel Ricard, Jim Rich, Emmanuel Rosencher, André Rougé, Michel Spiro, Alfred Vidal-Madjar et Henri Videau. Chacun trouvera, çà et là, une idée à lui.

L'un de nous (JLB) exprime sa gratitude à Yves Quéré, co-auteur d'une

première version de ce texte, à Bernard Sapoval, Ionel Solomon et Roland Omnès pour leur aide et leurs encouragements lors du début de cet enseignement. il remercie ses collègues mathématiciens Laurent Schwartz, Alain Guichardet, Yves Meyer, Jean-Pierre Bourguignon et Jean-Michel Bony, et Marcel Fétizon, professeur de Chimie à l'Ecole Polytechnique, pour de multiples et fructueuses collaborations interdisciplinaires. Il souhaite rendre hommage à la mémoire de Bernard Gregory, et à celle de Michel Métivier.

Palaiseau, mars 2001,

Jean-Louis Basdevant et Jean Dalibard

Constantes physiques

Unités :

Angström	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ($\sim$ taille d'un atome)
Fermi	$1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$ ($\sim$ taille d'un noyau)
Electron-volt	$1 \text{ eV} = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Constantes fondamentales :

Constante de Planck	$h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ $\hbar = h/2\pi = 1,05457 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ $= 6,5821 \cdot 10^{-22} \text{ MeV s}$
Vitesse de la lumière	$c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$ $\hbar c = 197,327 \text{ MeV fm} \simeq 1973 \text{ eV \AA}$
Perméabilité du vide	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$, $\epsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = 8,6174 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$N_A = 6,0221 \cdot 10^{23}$
Charge de l'électron	$q_e = -q = -1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ et $e^2 = q^2/(4\pi\epsilon_0)$
Masse de l'électron	$m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, $m_e c^2 = 0,51100 \text{ MeV}$
Masse du proton	$m_p = 1,67262 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, $m_p c^2 = 938,27 \text{ MeV}$ $m_p/m_e = 1836,15$
Masse du neutron	$m_n = 1,67493 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, $m_n c^2 = 939,57 \text{ MeV}$
Constante de structure fine (sans dimension)	$\alpha = e^2/(\hbar c) = 1/137,036$
Rayon classique de l'électron	$r_e = e^2/(m_e c^2) = 2,818 \cdot 10^{-15} \text{ m}$
Longueur d'onde de Compton de l'électron	$\lambda_c = h/(m_e c) = 2,426 \cdot 10^{-12} \text{ m}$
Rayon de Bohr	$a_1 = \hbar^2/(m_e e^2) = 0,52918 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Energie d'ionisation de l'hydrogène	$E_I = m_e e^4/(2\hbar^2) = \alpha^2 m_e c^2/2 = 13,6057 \text{ eV}$
Constante de Rydberg	$R_\infty = E_I/(hc) = 1,09737 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$
Magnéton de Bohr	$\mu_B = q_e \hbar/(2m_e) = -9,2740 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ $= -5,7884 \cdot 10^{-5} \text{ eV T}^{-1}$
Magnéton nucléaire	$\mu_N = q \hbar/(2m_p) = 5,0508 \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$ $= 3,1525 \cdot 10^{-8} \text{ eV T}^{-1}$

Les valeurs mises à jour peuvent être consultées sur
[http ://wulff.mit.edu/constants.html](http://wulff.mit.edu/constants.html)

Chapitre 1

Phénomènes quantiques

*Toute matière commence
par un grand dérangement spirituel.*
Antonin Artaud

La naissance de la physique quantique s'est produite le 14 décembre 1900, lorsque Planck, devant la Société Allemande de Physique, proposa une formule simple en parfait accord avec les expériences sur le spectre du rayonnement du corps noir. Planck avait d'abord obtenu son résultat à partir d'arguments empiriques, mais s'était aperçu qu'on pouvait déduire le point central de son argumentation à partir de la thermodynamique statistique en faisant l'hypothèse curieuse que des oscillateurs mécaniques chargés, de fréquence ν , ne pouvaient émettre ou absorber de l'énergie lumineuse que par quantités discrètes (des « quanta » d'énergie $n h \nu$). Planck comprit que le *quantum d'action* h , est une constante fondamentale :

$$h \simeq 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s} . \quad (1.1)$$

Les quanta de Planck étaient mystérieux, mais son résultat étonnamment efficace. Jusqu'en 1905, pas plus la communauté scientifique que Planck lui-même n'apprécièrent la portée de sa découverte. A cette date, Einstein publie son célèbre mémoire *Sur un point de vue heuristique concernant la production et la transformation de la lumière*,¹ suivi d'une série d'articles fondamentaux où il relève et rectifie certaines incohérences dans les raisonnements de Planck. Si l'on pousse les idées de celui-ci, il faut admettre que la lumière elle-même a des propriétés « quantiques », et Einstein introduit le concept de *quantum de rayonnement*, appelé *photon* par Lewis en 1926, particule qui, pour une lumière de fréquence ν ou de pulsation ω , a une énergie :

$$E = h \nu = \hbar \omega \quad \text{avec} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ J s} . \quad (1.2)$$

¹Annalen der Physik **17**, 132 (1905) ; traduit en anglais par A.B. Arons et M.B. Peppard, American Journal of Physics **33**, 367 (1965).

Au passage, Einstein comprend l'explication et les lois de l'effet photoélectrique, découvert en 1887 par Hertz, et étudié systématiquement par Lenard entre 1899 et 1902, puis par Millikan. Le photon est également pourvu d'une impulsion :

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda, \quad (1.3)$$

où $\mathbf{k}$ est le vecteur d'onde de l'onde électromagnétique, comme le prouveront en 1923 les expériences de Compton (diffusion des rayons X par les électrons libres d'une mince feuille d'aluminium).

Même si les quanta de Planck étaient mystérieux, ils étaient bien acceptés par la communauté scientifique, étant donné la qualité de son résultat. Au contraire, les quanta d'Einstein soulevèrent de sérieuses controverses qui persistèrent plusieurs années. Plusieurs physiciens considéraient l'idée comme absurde car en contradiction flagrante avec les équations de Maxwell qui décrivent l'énergie et l'impulsion du rayonnement comme des fonctions continues tant dans l'espace que dans le temps. Einstein en était bien conscient, mais il pensait que les mesures en optique ne concernaient que des moyennes dans le temps, et qu'il était concevable que les équations de Maxwell fussent insuffisantes dès lors que l'on avait affaire à des processus quasi-instantanés. Einstein qualifiait son hypothèse corpusculaire de « pas en avant révolutionnaire ». Il avait compris la « dualité » de la manifestation des propriétés de la lumière qui peuvent être *à la fois* ondulatoires *et* corpusculaires. C'est la découverte primordiale, le véritable point de départ de la théorie quantique.

La seconde étape se situe pendant les années 1912–1914. Niels Bohr, en cherchant un modèle cohérent de la structure des atomes, effectue la synthèse entre le principe de combinaison des raies spectrales de Ritz, le modèle atomique de Rutherford (qui venait, en 1911, de découvrir l'existence du noyau), et les quanta de Planck et Einstein. Bohr postule que les énergies des édifices atomiques et moléculaires n'adoptent que des valeurs discrètes, et que l'émission ou l'absorption de lumière par ces édifices ne se fait que pour certaines fréquences lumineuses bien précises :

$$\nu_{if} = |E_i - E_f|/h, \quad (1.4)$$

où E_i et E_f sont les énergies du système avant et après l'émission (ou l'absorption). Ayant eu fortuitement connaissance de la formule empirique de Balmer, Bohr devine une règle de quantification des énergies et développe en quelques semaines son célèbre modèle de l'atome d'hydrogène. Le mécanisme de l'émission et de l'absorption de la lumière restait obscur dans la théorie de Bohr. Il ne fut expliqué que plus tard, en particulier par Einstein. Cependant, dès 1914, les expériences de Franck et Hertz montraient directement la quantification des énergies dans les atomes.

Ainsi, l'histoire avait voulu que la quantification du rayonnement fût découverte avant celle de la matière. Cette dernière, cependant, semblait impliquer un caractère « discontinu » des lois de la nature qui heurtait la sensibilité

de certains physiciens, et c'est avec enthousiasme qu'Einstein, entre autres, accueillit la remarquable hypothèse ondulatoire de Louis de Broglie, en 1923. De même que la lumière présente un comportement corpusculaire, de même, suppose Louis de Broglie, les particules, par exemple l'électron, peuvent présenter un comportement ondulatoire. A toute particule de vitesse v et d'impulsion $p = mv$, de Broglie « associe » une onde, de longueur d'onde :

$$\lambda = h/p \quad . \quad (1.5)$$

Cette hypothèse ondulatoire permettait d'entrevoir la quantification de la matière comme un phénomène d'ondes stationnaires, et restaurait la continuité tant désirée par Einstein.

Louis de Broglie s'était inspiré d'une série de travaux théoriques, notamment de Marcel Brillouin. Par ailleurs, il fréquentait le laboratoire de son frère Maurice de Broglie, et il s'étonnait d'entendre les physiciens parler du même être physique tantôt en tant qu'« électron », tantôt en tant que « rayon β » dans la radioactivité.

La théorie de la mécanique quantique dans son formalisme actuel s'est faite très rapidement entre 1925 et 1927, et apparaît comme le fruit de la conjonction exceptionnelle des talents de physiciens et de mathématiciens comme Schrödinger, Heisenberg, Born, Bohr, Dirac, Pauli, Hilbert, Von Neumann, etc. Cette synthèse remarquable, suivie d'expériences cruciales qui allaient rapidement ancrer la nouvelle mécanique, provenait de tout un travail expérimental et théorique effectué dans le premier quart du XX^e siècle, dont nous n'avons relevé ci-dessus que quelques étapes marquantes.

Parmi toutes les expériences, nous en avons choisi trois, particulièrement exemplaires. Au § 1, nous présenterons tout d'abord l'expérience de Franck et Hertz, première démonstration expérimentale de la quantification de l'énergie dans les atomes. Nous discuterons ensuite au § 2 une expérience montrant le comportement ondulatoire de corpuscules matériels, des atomes en l'occurrence, et nous en déduirons au le caractère probabiliste de la physique quantique. Nous évoquerons enfin au § 3 la première démonstration expérimentale, due à Davisson et Germer, du comportement ondulatoire des électrons au travers de leur diffraction par un réseau cristallin.

Ces expériences sont exemplaires car elles montrent la difficulté de pénétrer le monde quantique. L'intuition, la « raison », et le « bon sens » que nous avons façonnés à partir de la physique classique recèlent des pièges inattendus. Exemplaires aussi parce qu'elles contiennent l'essentiel des concepts nouveaux qu'il faut élaborer pour comprendre les phénomènes quantiques.

1 L'expérience de Franck et Hertz

Les idées de Niels Bohr reçurent une confirmation expérimentale éclatante et inattendue dès 1914. James Franck et Gustav Hertz étudiaient à l'époque un phénomène aussi important par ses applications pratiques que du point de vue

fondamental : les rayons cathodiques et les décharges électriques dans les gaz raréfiés. Ils se posaient comme beaucoup d'autres le problème de l'amélioration des tubes électroniques, notamment pour le perfectionnement du téléphone à longue distance.

En 1914, Franck et Hertz font une découverte étonnante en bombardant une vapeur d'atomes de mercure avec des électrons accélérés à des énergies de quelques eV. Tant que l'énergie des électrons est inférieure à un certain seuil, $E_s = 4,9$ eV, la collision est parfaitement élastique : les électrons émergents ont la même énergie que les électrons incidents. Rien d'anormal : la masse d'un atome de mercure est $\sim 400\,000$ fois supérieure à celle de l'électron, son énergie de recul est négligeable. L'énorme surprise est que lorsqu'on atteint l'énergie de seuil $E_s = 4,9$ eV, les électrons sortants perdent pratiquement toute leur énergie dans la collision. Au-dessus de cette valeur, une fraction des électrons émergents ont une énergie inférieure de précisément 4,9 eV à leur énergie initiale, les autres ont conservé leur énergie.

Par ailleurs, lorsque l'énergie des électrons est supérieure à ce seuil, on observe que les atomes de mercure émettent un rayonnement ultraviolet de longueur d'onde $\lambda = 253,7$ nm, ce qui ne s'observe pas si l'énergie des électrons est inférieure au seuil. Or la raie du mercure à $\lambda = 253,7$ nm est connue depuis longtemps dans la spectroscopie de cet élément, elle correspond à une fréquence ν qui satisfait la relation $h\nu = 4,9$ eV !

Cette observation est une confirmation simple et directe des idées de Niels Bohr sur la structure de l'atome et sur la spectroscopie. L'interprétation des résultats de Franck et Hertz corrobore parfaitement que l'énergie d'un atome ne peut adopter que des valeurs discrètes, ou quantifiées, et que les raies de la spectroscopie correspondent à des transitions entre ces niveaux d'énergie. En entrant en collision avec l'atome, l'électron peut lui transférer son énergie, et le porter de son niveau d'énergie le plus bas à un niveau d'énergie supérieure, perdant dans ce processus la différence d'énergie correspondante. Bien entendu, cela ne peut se produire que si l'énergie de l'électron incident est supérieure ou égale à cette différence d'énergie entre niveaux atomiques. Une fois porté dans le niveau d'énergie supérieur, l'atome se désexcite en émettant un rayonnement à la fréquence de Bohr.

Le résultat de Franck et Hertz, qui obtiendront le prix Nobel en 1925 pour cette découverte, est salué par la communauté scientifique. C'est en effet la preuve mécanique directe de la quantification de l'énergie dans les systèmes atomiques et moléculaires. Franck et Hertz poursuivirent cette exploration systématiquement, mettant en évidence les raies suivantes du spectre du mercure et d'autres éléments, comme l'hélium. Cette méthode, dans sa conception, est à la base de quantité de découvertes, notamment en physique nucléaire et en physique des particules élémentaires.

Un exemple assez récent concerne les molécules diatomiques. Dans une telle molécule, par exemple la molécule de monoxyde de carbone CO, les deux atomes peuvent vibrer l'un par rapport à l'autre le long de l'axe de la molécule.

Pour de faibles elongations, ces vibrations sont sinusoïdales. Nous étudierons ce type de problème au chapitre 4. Le résultat concernant les niveaux d'énergie d'un tel oscillateur est particulièrement simple. Si ν désigne la fréquence de l'oscillateur classique correspondant ($2\pi\nu = \sqrt{k/m}$ où k est le coefficient de la force de rappel et m la masse réduite), les niveaux d'énergie sont équidistants, de la forme :

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) h\nu .$$

La différence d'énergie entre deux niveaux est un multiple entier de $h\nu$.

La vérification expérimentale consiste à envoyer un faisceau d'électrons d'énergie donnée (typiquement 2 eV) sur un faisceau moléculaire de basse température. Un détecteur mesure la distribution en énergie des électrons émergents. L'énergie perdue par un électron incident a été transférée aux molécules. D'après la théorie, cette énergie est $n h\nu$ ($n = 0$ collision élastique, $n = 1, 2 \dots$ collision inélastique). On s'attend donc à une série de pics également espacés dont la position nous donne la fréquence de vibration de la molécule.

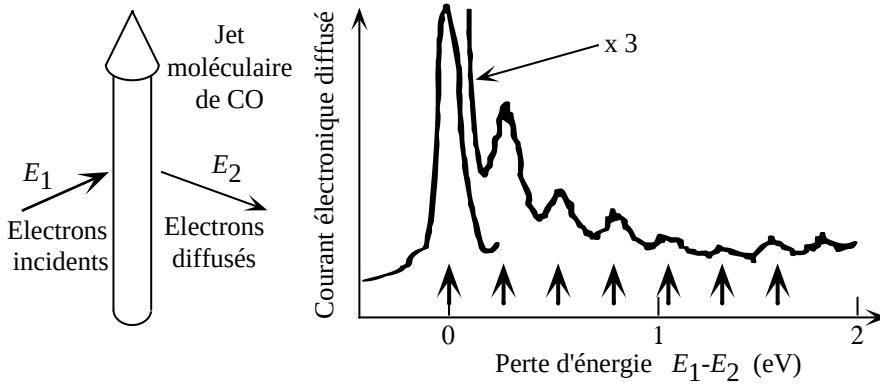


FIG. 1.1: Spectre en énergie des électrons diffusés par un faisceau de molécules de CO à une énergie incidente de $E_1 = 2,05$ eV. Les pics du signal correspondent à l'excitation des modes de vibration des molécules après collision avec un électron. L'ordonnée de la courbe correspondant aux collisions inélastiques (moins probables que les collisions élastiques) a été multipliée par 3.

Les résultats² pour la molécule CO sont représentés sur la figure 1.1. Ils font bien ressortir l'espacement constant des niveaux vibrationnels. A l'aide de ces données, on détermine l'espacement des niveaux $\Delta E = h\nu$ de CO, et sa fréquence de vibration :

$$\Delta E \sim 0,26 \text{ eV} \quad \nu \sim 6,5 \cdot 10^{13} \text{ Hz} .$$

²G.J. Schulz, Phys. Rev. **135**, 988 (1964).

Ce type d'expérience a été fait avec toute une série de molécules diatomiques, sur la structure desquelles on obtient ainsi des renseignements précieux.

2 Interférences des ondes de matière

L'expérience fondamentale qui prouve le comportement ondulatoire des particules, prévu par Louis de Broglie en 1923, date de 1927. Elle est due à Davisson et Germer, qui mirent en évidence la diffraction d'un faisceau d'électrons par un cristal de nickel. Pour analyser les phénomènes quantiques fondamentaux que cette expérience met en relief, nous nous référerons d'abord à une expérience plus simple conceptuellement, mais plus délicate à réaliser : les interférences d'un faisceau de particules dans un dispositif de fentes d'Young. Nous exposerons l'expérience de Davisson et Germer dans la section suivante.

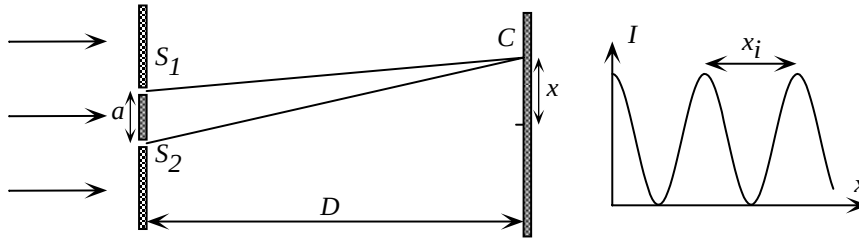


FIG. 1.2: Expérience d'interférences avec des fentes d'Young : une onde monochromatique de longueur d'onde λ arrive sous incidence normale sur une plaque percée de deux fentes linéaires distantes de a . L'éclairement $I(x)$ d'un écran à une distance $D \gg a$ fait apparaître une figure d'interférences avec un interfrange $x_i = \lambda D/a$.

2.1 Interférences avec deux fentes d'Young

L'expérience d'interférences d'ondes optiques, acoustiques ou d'ondulations à la surface d'un liquide, représentée en figure 1.2, est simple à réaliser. Une onde plane monochromatique de longueur d'onde λ provenant d'une source S est envoyée perpendiculairement à un écran E dans lequel sont percées deux fentes parallèles S_1 et S_2 . Ces deux fentes se comportent comme des sources secondaires, et l'intensité recueillie sur un écran à la sortie révèle les interférences des faisceaux issus de ces fentes.

L'amplitude A_c de l'onde arrivant en un point C est la somme des amplitudes A_1 et A_2 issues des deux fentes, et l'intensité I_c est :

$$I_c = |A_c|^2 = |A_1 + A_2|^2 \quad . \quad (1.6)$$

Cette formule est à la base du phénomène d'interférences. L'intensité I_c est forte si les amplitudes A_1 et A_2 sont en phase, elle s'annule si elles sont en

opposition de phase. Nous supposons ici que x et a sont tous deux faibles devant D (x est la distance du point C au centre de l'écran (voir figure 1.2), et D est la distance entre le plan des fentes et le plan d'observation). Dans cette approximation, la différence de longueur entre les trajets S_1C et S_2C est $\delta \simeq xa/D$. Cette différence se traduit par un déphasage ϕ entre les amplitudes A_1 et A_2 : $\phi = 2\pi\delta/\lambda = 2\pi xa/(\lambda D)$. Par conséquent, l'interfrange x_i , défini comme la distance entre deux franges consécutives sur l'écran, est $x_i = \lambda D/a$.

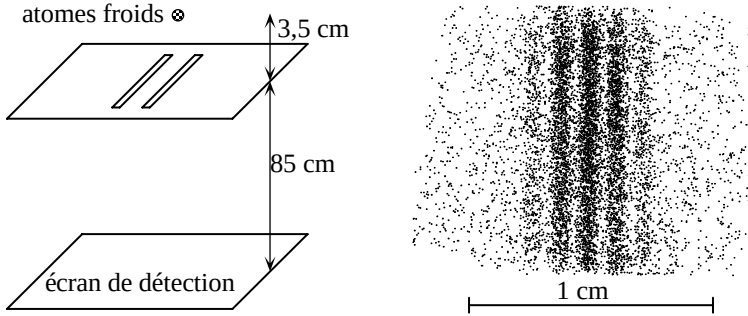


FIG. 1.3: A gauche : expérience de fentes d'Young réalisée avec des atomes de néon, préalablement refroidis par laser au milliKelvin. A droite : distribution observée expérimentalement ; chaque point de la figure correspond à l'impact d'un atome sur la plaque détectrice. Les franges d'interférences sont clairement visibles.

2.2 Les interférences d'atomes dans un dispositif à deux fentes

Le principe et le résultat d'une expérience d'interférences effectuée avec des atomes³ dans un dispositif de fentes d'Young est représenté sur la figure 1.3. Un nuage de quelques millions d'atomes de néon est d'abord capturé et refroidi au milliKelvin dans un piège laser. Il est ensuite lâché, sans vitesse initiale, à 3,5 cm au-dessus d'un écran percé de deux fentes parallèles, de largeur 2 microns et séparées par 6 microns. Les atomes sont détectés lorsqu'ils frappent une plaque située 85 cm sous le plan des deux fentes. La plaque détectrice enregistre l'impact de chaque atome, un impact étant représenté par un point sur la figure 1.3.

On observe que ces impacts se distribuent suivant un système de franges parfaitement semblable à celui obtenu dans des interférences lumineuses ou acoustiques. Il y a des zones sombres (beaucoup d'impacts ; flux d'atome intense) parallèles à la direction des fentes, qui alternent avec des zones claires (peu ou pas d'impacts ; flux d'atomes faible).

L'expérience peut être recommencée avec d'autres particules : électrons, neutrons, molécules. Dans tous les cas, la distribution des impacts sur l'écran

³F. Shimizu, K. Shimizu, H. Takuma, Phys. Rev. A **46**, R17 (1992) et communication privée.

révèle une figure d'interférences. L'interfrange mesuré est $x_i = \lambda D/a$, où la longueur λ et l'impulsion $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ des particules de vitesse $\mathbf{v}$, sont reliées par la relation de de Broglie :

$$p = h/\lambda \quad . \quad (1.7)$$

Le calcul précis des franges d'interférences dans l'expérience montrée en figure 1.3 doit prendre en compte la variation de la longueur d'onde de de Broglie $\lambda = h/p$ au fur et à mesure de l'accélération des atomes par le champ de pesanteur. La vitesse des atomes au niveau des fentes est de $0,8 \text{ m s}^{-1}$; au niveau de la plaque détectrice, elle est de 4 m s^{-1} .

2.3 Aspect probabiliste des interférences quantiques

Le contenu physique des expériences d'interférence de particules, atomes ou électrons, est beaucoup plus riche qu'un phénomène ondulatoire habituel. En lui-même, le résultat est extraordinaire parce que les atomes sont des *corpuscules ponctuels* dans cette expérience. Leur dimension est de l'ordre d'une fraction de nanomètre, donc très inférieure à toutes les échelles de longueur du problème considéré, distance des fentes a ou interfrange x_i . À l'inverse, une onde *emplit tout l'espace* ! Une onde électromagnétique, par exemple, est constituée par l'ensemble des valeurs des champs en tous les points de l'espace.

Afin de progresser, analysons ce qui se passe si l'on envoie les atomes un par un sur le dispositif, en les préparant de la même façon, ce qui est tout à fait concevable en pratique. Les résultats importants sont les suivants.

1. Chaque atome est détecté en un *point bien précis* de l'écran. Ceci confirme que les atomes (ou les électrons) sont assimilables à des particules ponctuelles dont la position peut être déterminée avec une précision bien meilleure que les distances typiques du problème, comme la distance des fentes ou l'interfrange.
2. Comme nous le fait pressentir le résultat expérimental, le point d'impact est *aléatoire*. Deux atomes, préparés dans ce qui nous paraît être les mêmes conditions initiales, auront des impacts différents.
3. Si la plaque est percée d'une seule fente, S_1 ou S_2 , on observe une distribution d'impacts I_1 ou I_2 centrée à l'aplomb de S_1 ou S_2 . Cette distribution ne présente pas de structure à l'échelle de l'interfrange x_i , comme on peut le voir sur la figure 1.4a.
4. Si la plaque est percée des deux fentes S_1 et S_2 , la distribution d'un grand nombre d'impacts révèle des franges d'interférences comme le montrent les figures 1.3 ou 1.4b.

Les observations 1, 2 et 3 montrent que nous sommes en présence d'un phénomène de nature fondamentalement *probabiliste*. Deux expériences faites dans ce que nous pensons être les mêmes conditions initiales, mènent à des résultats différents. S'il n'y avait pas l'observation 4, nous pourrions expliquer le phénomène en termes classiques. Nous manipulons quotidiennement des phénomènes aléatoires (pile ou face, distribution de cartes, etc.) qu'en

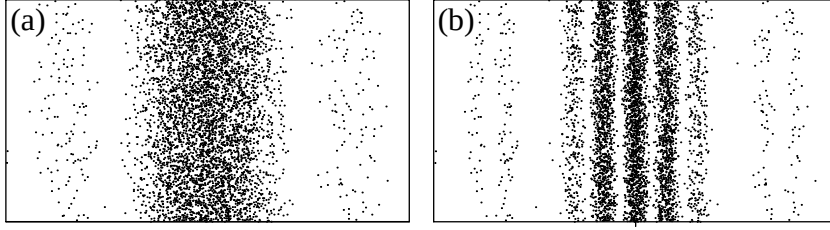


FIG. 1.4: Des particules d'impulsion p arrivent à incidence normale sur une plaque percée d'une fente (à gauche) ou de deux fentes (à droite). La largeur de chaque fente est $b = 10 \lambda$ et la séparation entre les centre des fentes pour la figure de droite est $a = 30 \lambda$ (avec $\lambda = h/p$). Chaque figure montre une distribution typique des impacts sur un écran situé à une distance $D = 10^4 \lambda$ derrière la plaque. La longueur de chaque fenêtre de détection est 4200λ . Ces distributions sont des simulations par ordinateur.

toute rigueur on pourrait traiter de façon déterministe si l'on faisait l'effort d'acquérir suffisamment d'information. Nous cachons la difficulté de manier cette information derrière une description probabiliste, infiniment plus commode, mais nullement nécessaire en principe.

Malheureusement, l'observation 4 rend impossible le principe d'une telle description. En effet, nous serions alors face au problème logique suivant.

- On envoie les atomes un par un, il s'agit de phénomènes aléatoires *indépendants*.
- Chaque atome est passé forcément par l'une des fentes.
- On peut *mesurer* par quelle fente chaque atome est passé (avec des compteurs, ou en éclairant les fentes S_1 et S_2 , etc.).
- Faisant cette mesure, on peut séparer les atomes en deux lots : ceux qui sont passés par S_1 , ceux qui sont passés par S_2 .
- Pour les atomes passés par S_1 , tout se passe comme si S_2 était bouché. Leur distribution est celle de la figure 1.4a, et de même pour S_2 .

En termes de probabilités usuelles, si l'on rassemble les deux lots, le résultat obtenu en ouvrant les deux fentes devrait être la somme $I_1 + I_2$ de ces deux distributions. Or il n'en est rien comme on le constate sur les figures 1.3 et 1.4b. Bien au contraire, ouvrir une seconde fente, c'est-à-dire ménager une possibilité supplémentaire, a *empêché* l'atome d'arriver en des endroits qu'il peut atteindre lorsque une seule fente est ouverte !

Bien entendu, il existe une explication cohérente à tout cela. Le fait central est que pour mesurer par quelle fente sont passés les atomes, on doit faire une expérience différente de celle de la figure 1.3. Dans cette nouvelle expérience, on observe effectivement la distribution de la figure 1.4a, donc pas d'interférences. Si, en revanche, l'on observe les interférences (figure 1.4b), il n'est pas possible de déterminer physiquement par quelle fente est passé chaque atome. Autrement dit, il n'est pas possible *simultanément* d'observer les interférences *et* de savoir par quelle fente chaque atome est passé.

De cela nous tirons deux conclusions fondamentales :

1. Si l'on ne mesure pas par quelle fente passent les atomes, on peut observer des franges d'interférences. Mais si l'on effectue cette mesure, les interférences disparaissent. En physique quantique, une mesure perturbe en général le système.
2. Les atomes n'ont pas de trajectoire au sens classique : observant l'impact d'un atome dans une expérience d'interférences, nous ne pouvons pas dire par où il est passé à chaque instant antérieur. La proposition paradoxale « il est passé par les deux fentes à la fois » est non seulement parfaitement admissible, mais conforme à la réalité comme nous le verrons. En physique quantique, la notion de trajectoire, un des fondements de la mécanique newtonienne, ne résiste pas à l'analyse expérimentale.

Bien entendu, ce phénomène serait bien compliqué à expliquer si nous n'avions pas la chance qu'il ressemble autant à l'interférence et à la diffraction des ondes électromagnétiques, avec une formule simple $\lambda = h/p$. Nous avons affaire à un phénomène à la fois ondulatoire et probabiliste, et nous allons profiter des techniques de la physique ondulatoire pour en construire la théorie.

De façon semblable au traitement classique des phénomènes d'interférences, nous allons introduire des *amplitudes de probabilité* $A_1(x)$ et $A_2(x)$ pour qu'un atome issu de chaque fente, l'autre étant bouchée, atteigne le point x du détecteur. Nous supposons que l'amplitude de probabilité $A(x)$ que l'atome atteigne ce point, les *deux* fentes étant ouvertes, est la somme $A(x) = A_1(x) + A_2(x)$, et que la probabilité pour que l'atome atteigne ce point est, comme en (1.6), le module carré de cette somme :

$$P(x) = |A(x)|^2 = |A_1(x) + A_2(x)|^2 \quad .$$

Nous verrons au chapitre suivant comment ces idées se mettent sous forme quantitative.

3 L'expérience de Davisson et Germer

3.1 Diffraction des rayons X par un cristal

On irradie un cristal avec un faisceau (quasi-) monochromatique de rayons X, c'est-à-dire une onde électromagnétique de longueur d'onde λ entre 0,01 nm et 1 nm. Plaçant au-delà du cristal une plaque photographique, on observe, en plus d'une tache centrale correspondant à des rayons X non déviés après traversée du cristal, des taches séparées, intersections de la plaque par des *faisceaux diffractés*.

L'interprétation de cette expérience est tout à fait semblable à celle des interférences. Considérons un cristal, que nous supposons monoatomique, dont la maille élémentaire comprend un atome et est définie par les trois vecteurs $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ et $\mathbf{a}_3$. Supposons le cristal parallélépipédique et composé de N_i mailles

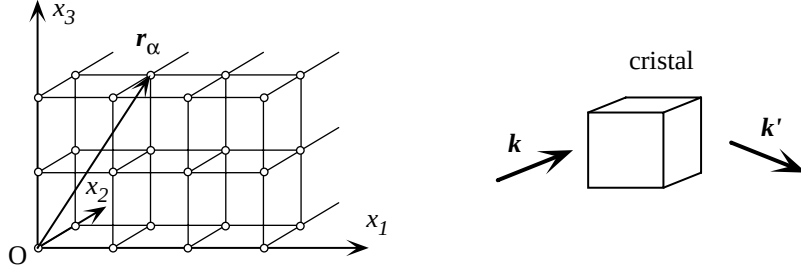


FIG. 1.5: Diffraction de rayons X par un cristal.

élémentaires dans la direction x_i ($i = 1, 2, 3$). Prenons l'origine de telle façon que la position $\mathbf{r}_\alpha$ d'un atome quelconque du cristal soit :

$$\mathbf{r}_\alpha = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad \text{avec} \quad n_i = 0, 1, \dots, N_i - 1 . \quad (1.8)$$

Nous supposons que l'onde incidente est une onde plane de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et d'amplitude $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$. Nous supposons également que, lorsqu'elle atteint un atome α , l'onde est diffusée élastiquement (c'est-à-dire sans modification du module de $\mathbf{k}$).

Nous souhaitons calculer l'amplitude diffusée par tous les atomes du cristal dans une direction définie par le vecteur $\mathbf{k}'$ tel que $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$. L'amplitude de l'onde sphérique diffusée en $\mathbf{r}$ par le centre α a pour forme générale :

$$\psi_\alpha(\mathbf{r}, t) = F(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \psi_0 e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega t + \varphi_\alpha)} .$$

Le facteur $F(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ est l'amplitude de diffusion élémentaire, la même pour tous les atomes. Le facteur de phase $e^{i\varphi_\alpha}$, avec :

$$\varphi_\alpha = \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_\alpha \quad \Delta \mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' ,$$

provient de la différence de marche entre l'onde diffusée par α et celle diffusée par l'atome situé à l'origine. Si nous négligeons la diffusion multiple pour simplifier, l'amplitude totale ψ de l'onde diffusée par le cristal dans la direction $\mathbf{k}'$ est la somme de ces amplitudes, $\psi = \sum_\alpha \psi_\alpha$, qui est proportionnelle à :

$$G(\Delta \mathbf{k}) = \sum_\alpha e^{i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_\alpha} . \quad (1.9)$$

Introduisons un nouveau système d'axes, appelé réseau *réciproque*, défini par les vecteurs $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$ tels que $\mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j = \delta_{ij}$. Soient Δk_i les coordonnées de $\Delta \mathbf{k}$ dans ce système. Il vient :

$$G(\Delta \mathbf{k}) = \sum_{n_1, n_2, n_3} e^{i(n_1 \Delta k_1 + n_2 \Delta k_2 + n_3 \Delta k_3)} = G_1(\Delta k_1) G_2(\Delta k_2) G_3(\Delta k_3) \quad (1.10)$$

avec :

$$G_j(\Delta k_j) = \sum_{n_j=0}^{N_j-1} e^{in_j \Delta k_j} = \frac{1 - e^{iN_j \Delta k_j}}{1 - e^{i\Delta k_j}} \quad . \quad (1.11)$$

Chaque point de la plaque photographique correspond à une direction $\mathbf{k}'$. L'intensité du signal reçu en ce point est proportionnel à l'énergie véhiculée par l'onde, donc au module carré de l'amplitude :

$$I(\mathbf{k}') = |F(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 |G_1|^2 |G_2|^2 |G_3|^2 \quad \text{avec} \quad |G_i|^2 = \frac{\sin^2(N_j \Delta k_i/2)}{\sin^2(\Delta k_i/2)} \quad .$$

La présence de taches de diffraction provient de ce que la variation de $|G_i|^2$ en fonction de Δk_i est rapide. Pour des directions émergentes telles que $\Delta k_i = 2n\pi$ (n entier), cette fonction vaut N_i^2 , et elle ne prend de valeurs non négligeables que sur des intervalles de largeur $2\pi/N_i$ autour de ces valeurs. Ces directions définissent une série de faisceaux diffractés. La largeur des taches est inversement proportionnelle à la taille du cristal.

Remarques

1. Le calcul précédent devrait être complété : les Δk_i sont contraints par la relation $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$, soit $\Delta \mathbf{k} \cdot (\Delta \mathbf{k} - 2\mathbf{k}) = 0$. Des conditions d'orientation du cristal par rapport à $\mathbf{k}$ doivent être remplies pour mettre tous les termes en phase et qu'il y ait d'autres solutions à cette équation que $\Delta \mathbf{k} = 0$.
2. Ce calcul montre que la mesure des taches de diffraction permet de connaître le réseau réciproque ($\mathbf{a}_i^*$), donc le réseau cristallin ($\mathbf{a}_i$).
3. Plus généralement, si l'on étudie la diffusion des rayons X par un échantillon de matière condensée solide ou liquide, cristallisée ou non, de densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, la somme discrète de l'équation (1.10) devient $\int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) d^3r$. L'amplitude diffusée dans la direction $\mathbf{k}'$ est proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité électronique dans l'échantillon. Cette propriété est à la base de toutes les études de cristallographie des solides cristallins, des liquides, des verres et des matériaux organiques ou biologiques.

3.2 Diffraction des électrons

En 1927, grâce à Davisson et Germer, on obtient la preuve expérimentale que les électrons qui sont notoirement des particules (constitutifs de la matière, ils ont une masse et une charge électrique bien définies) présentent le comportement ondulatoire prévu théoriquement par Louis de Broglie en 1923. L'expérience de Davisson et Germer consiste à envoyer sur un cristal de nickel un faisceau d'électrons monocinétiques obtenus par extraction à partir d'un filament métallique chauffé. Au-delà du cristal, on recueille les électrons, soit dans un compteur, soit sur une plaque fluorescente. On observe ici encore des

taches discrètes correspondant à des faisceaux diffractés bien définis. La figure de diffraction obtenue est semblable (au sens géométrique) à celle obtenue sur le même cristal avec des rayons X.

La figure de diffraction obtenue avec des électrons change par un facteur d'échelle global lorsque l'on fait varier leur impulsion p . Elle devient superposable à celle obtenue avec des rayons X de longueur d'onde λ_X , si la longueur d'onde de de Broglie des électrons $\lambda_e = h/p$ est égale à λ_X . Ce fait provient du terme d'interférence $\sum_{\alpha} e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}}$ qui est le même dans les deux cas. Néanmoins, le processus élémentaire de diffusion est différent s'agissant de la diffusion de photons X ou d'électrons par des atomes.

Davissou, ingénieur, ancien élève de Millikan, étudiait en 1919 l'émission d'électrons secondaires dans les tubes électroniques, en vue d'améliorer les performances de ces derniers pour la mise en place du système téléphonique transcontinental américain. S'apercevant qu'une fraction de ces électrons secondaires étaient diffusés *élastiquement* par les atomes des électrodes, il tenta à partir de 1921 d'utiliser ces électrons pour sonder la structure interne de l'atome. Bien qu'ayant mis au point un appareillage extraordinairement perfectionné pour l'époque, il n'enregistra que des échecs jusqu'en 1926 où, fortuitement, lors d'un séjour en Angleterre, il apprit les développements de la théorie quantique et l'hypothèse de de Broglie. Il ne lui fallut alors que quelques semaines pour mettre en évidence le phénomène de diffraction. Il opérait avec des électrons diffusés vers l'arrière sur un cristal de nickel, à une énergie de 60 à 80 eV. Il publia ses résultats un mois avant G.P. Thomson qui opérait en transmission au travers de feuilles minces de mica à plus haute énergie (10^4 à 10^5 eV) (diffraction de Debye - Scherrer).

Des appareils utilisant la diffraction des électrons sont à l'heure actuelle commercialisés et couramment utilisés dans la recherche industrielle. Ce sont des outils de choix pour l'étude des propriétés des matériaux et des surfaces : problèmes de corrosion, de catalyse et de réactions chimiques, de dislocations, etc. La figure 1.6 montre le principe de l'obtention de la diffraction d'électrons par une mince plaque d'un solide. Le faisceau parallèle d'électrons traverse la plaque M , puis une lentille électronique de distance focale f_1 . On mesure l'intensité diffractée dans une direction $\mathbf{k}$ en mesurant l'intensité des électrons dans le plan focal S_1 de la lentille. On peut également obtenir une image de l'objet diffringent en plaçant une seconde lentille, de distance focale f_2 (avec $f_2 \gg f_1$) dans le plan S_1 . Le détecteur d'électrons est placé dans le plan image de M , et ce dispositif constitue un microscope de grandissement $f_2/(f_2 - f_1)$.

Des résultats obtenus par cette méthode sont montrés sur la figure 1.7. Le matériau est un alliage Al Mn Si obtenu après une solidification rapide. La figure 1.7a montre que la structure de l'alliage est très inhomogène lorsqu'on l'observe au microscope électronique avec un faible grandissement. Les « pétales » sombres, dont la taille est de quelques microns, correspondent à des régions où se produit une diffraction intense car les plans cristallins sont bien orientés par rapport au faisceau incident. La figure 1.7b est l'image d'un pétale sombre avec un fort grossissement. On remarque que le réseau atomique n'est

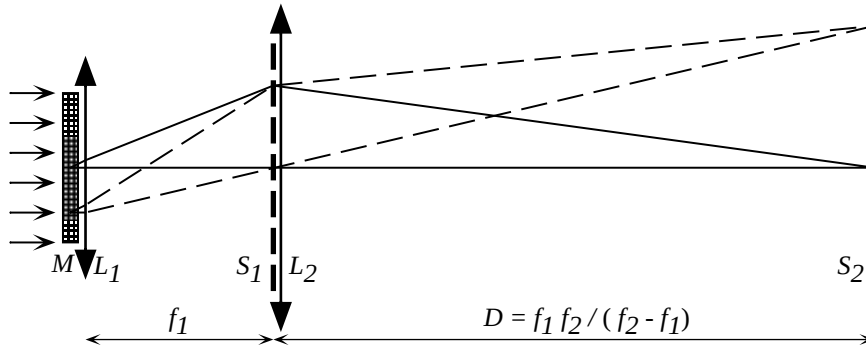


FIG. 1.6: Dispositif optique typique donnant soit (a) la figure de diffraction d'un échantillon de matière M dans le plan focal S_1 , ou (b) une image agrandie de l'échantillon dans le plan image S_2 . Les lentilles convergentes L_1 et L_2 ont des distances focales f_1 et f_2 , et le faisceau incident d'électrons est parallèle.

pas périodique, mais quasi-périodique, avec une cellule élémentaire pentagonale. La figure 1.7c montre l'image de diffraction obtenue dans le plan focal de la première lentille de la figure 1.6. La symétrie d'ordre 5 apparaît de façon spectaculaire. Ces images⁴ constituent la première observation expérimentale des quasi-cristaux, et ont soulevé un grand intérêt dans la physique de la matière condensée. Ces observations démontrent qu'un solide peut avoir un ordre différent de l'ordre cristallin habituel, sans qu'un motif élémentaire se répète de façon périodique⁵. La diffraction des électrons était, à l'époque de cette découverte, le seul moyen d'étude cristallographique d'échantillons aussi petits, les rayons X donnant un signal de diffraction trop faible dans ce cas. On sait maintenant fabriquer des quasi-cristaux dans lesquels l'ordre quasi-périodique s'étend sur plusieurs centimètres, ce qui permet d'utiliser des rayons X.

Des expériences de diffraction d'autres particules matérielles comme des neutrons sont couramment effectuées. La longueur d'onde associée à des électrons d'énergie $E = 100$ eV est de 0,124 nm, qui est l'ordre de grandeur de la distance entre atomes dans les cristaux. La masse du neutron étant environ 2000 m_e , des figures de diffraction semblables sont obtenues avec des neutrons d'énergie 0,05 eV. De tels neutrons sont produits en grande abondance (flux de l'ordre de $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) dans les réacteurs nucléaires. Un réacteur à haut flux spécialement conçu pour permettre des études de diffraction avec un large spectre d'énergies – donc de longueurs d'onde – a été construit par

⁴D. Schechtman, I. Blech, D. Gratias, and J.W. Cahn, Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984). Nous remercions D. Gratias pour ses commentaires.

⁵Une autre façon de voir les choses consiste à remarquer que, de même qu'on ne peut pas paver le plan avec des pentagones réguliers, de même on ne peut pas paver l'espace avec des icosaèdres.

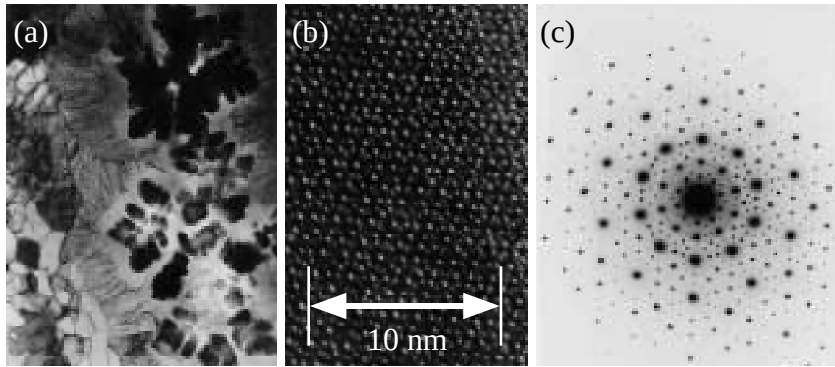


FIG. 1.7: Observation des premiers quasi-cristaux. (a) Structure à grande échelle d'un alliage AlMnSi, observé au microscope électronique. Les régions sombres correspondent à des cristaux dont l'orientation par rapport au faisceau incident d'électrons produit une diffraction importante. (b) Image agrandie d'une région sombre, qui révèle la symétrie d'ordre 5 du matériau (en cherchant des pentagones, on peut voir qu'ils se répliquent avec un facteur d'échelle égal au nombre d'or $\sim 1,618$). (c) Diffraction d'électrons de 200 keV, la symétrie d'ordre 5 est clairement apparente.

l'Allemagne et la France à Grenoble (Institut Von Laue - Langevin). Les neutrons, électriquement neutres, n'interagissent qu'avec les noyaux et sont très pénétrants, contrairement aux électrons. Ils constituent des sondes très propres de la structure de la matière, et fournissent donc des renseignements complémentaires à ceux des électrons, ces derniers étant surtout sensibles aux cortèges électroniques.

4 Résumé de quelques idées importantes

Nous ferons couramment référence dans la suite aux phénomènes quantiques que nous venons de décrire, et nous en présenterons d'autres, comme l'expérience de Stern et Gerlach, le moment venu. Retenons quelques aspects importants qui sont en opposition directe avec les préjugés de la physique classique.

1. Les phénomènes quantiques sont de nature aléatoire. On ne peut prévoir le résultat d'une expérience que sous forme statistique (grand nombre d'événements) ou probabiliste (un seul événement).
2. L'analyse des phénomènes d'interférences et de diffraction montre qu'en mécanique quantique, on ne peut se contenter de travailler avec des lois de probabilité, comme dans les phénomènes aléatoires usuels. Il faut introduire des *amplitudes de probabilité* dont le module carré donne la

probabilité recherchée.

3. Les particules ont un comportement ondulatoire à l'échelle microscopique.
4. Certaines grandeurs physiques, qui classiquement peuvent prendre un ensemble continu de valeurs, n'adoptent en mécanique quantique que des valeurs discrètes. C'est par exemple le cas pour l'énergie interne des atomes et des molécules.
5. En général, le fait de mesurer une grandeur physique affecte le système considéré.

Pour en savoir plus

- Pour ce qui concerne l'histoire de l'élaboration de la physique quantique, on pourra se référer à M. Jammer, *The Conceptual Development of Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York (1966), à B.L. Van Der Waerden, *Sources of Quantum Mechanics*, North Holland, Amsterdam (1967), et à J. Mehra et H. Rechenberg, *The Historical Development of Quantum Theory*, Springer-Verlag, Berlin (1982).
- La démarche de Louis de Broglie est décrite par A. Abragam : *Le centenaire de Louis de Broglie*, La Recherche, juillet-août 1992.
- L'histoire étonnante de la démarche de Davisson est relatée par R.K. Gehrenbeck dans *Physics Today* **31**, p. 34 (janvier 1978).
- La description d'expériences d'interférences avec des particules matérielles se trouve dans les articles suivants :
 - Pour des électrons : G. Matteucci *et al.*, *Amer. Jour. Phys.* **46**, 619 (1978).
 - Pour des neutrons : Neutron Scattering, *Physics Today* **38**, 25 (1985).
 - Pour des molécules Na_2 : M. S. Chapman *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4783 (1995) ;
 - Pour des fullérènes, molécules C_{60} : M. Arndt *et al.*, *Nature* **401**, 680 (1999).
- Le comportement ondulatoire permet de réaliser des dispositifs optiques pour des faisceaux atomiques. Voir O. Carnal et J. Mlynek, *L'optique atomique*, La Recherche, octobre 1992.

Exercices

1. Effet photoélectrique sur les métaux. On envoie sur une photocathode en potassium une radiation ultraviolette (raie du mercure) $\lambda = 253,7 \text{ nm}$; on constate que l'énergie maximale des photoélectrons éjectés est 3,14 eV. Si on envoie une raie visible $\lambda = 589 \text{ nm}$ (raie jaune du sodium) ; l'énergie maximale est alors 0,36 eV.

- a. Retrouver la valeur de la constante de Planck.
- b. Calculer l'énergie d'extraction minimale des électrons du potassium.

- c. Calculer la longueur d'onde maximale des radiations pouvant produire un effet photoélectrique sur le potassium.

2. Flux de photons.

- a. Une antenne de radio émet sur la fréquence de 1 MHz avec une puissance de 1 kW. Quel est le nombre de photons émis par seconde ?
- b. Une étoile de première grandeur émet un flux lumineux sur la terre de $1,6 \cdot 10^{-10} \text{ W m}^{-2}$ à une longueur d'onde moyenne de 556 nm. Combien de photons traversent la pupille de l'œil par seconde ?

3. Ordres de grandeur de longueurs d'onde de de Broglie. Quelle est la longueur d'onde de de Broglie (a) d'un électron de 100 eV, (b) d'un neutron thermique ? Comparer avec les dimensions atomiques.

4. Longueurs d'onde de de Broglie dans le domaine relativiste. En physique des hautes énergies, on a construit des accélérateurs d'électrons d'énergie supérieure à 100 GeV. Quelle est la longueur d'onde de de Broglie de ces électrons ? Pourquoi de si hautes énergies sont-elles nécessaires ? On rappelle la relation relativiste entre énergie et impulsion $E = (p^2 c^2 + m^2 c^4)^{1/2}$.

Chapitre 2

La fonction d'onde et l'équation de Schrödinger

*Crois et tu comprendras ;
la foi précède, l'intelligence suit.*

Saint Augustin

C'est en 1925 qu'Erwin Schrödinger prend connaissance du travail de Louis de Broglie. Il est à la fois séduit par les idées et reste sceptique quant au fond, pour des raisons tenant à l'invariance relativiste. Vivement encouragé par plusieurs collègues, dont Debye et Einstein, Schrödinger met à profit sa compétence en matière d'équations aux dérivées partielles pour construire, dans une étonnante série de huit articles publiés en 1926, ce qu'on appelle la *mécanique ondulatoire*. Cette version de la théorie quantique est légèrement postérieure, du moins dans ses débuts, à la mécanique quantique, ou *mécanique des matrices*, de Heisenberg, Born, Jordan et Dirac — dont nous parlerons par la suite. L'apport le plus marquant des travaux de Schrödinger réside dans la construction d'une équation d'onde régissant le comportement d'une particule placée dans un potentiel (ou un champ de forces). L'obtention des niveaux d'énergie comme phénomène d'ondes stationnaires se présente alors comme un problème mathématique bien posé, du même type que celui de la détermination d'ondes stationnaires avec des conditions aux limites données.

Nous choisissons d'aborder ici la mécanique quantique dans la version de la mécanique ondulatoire en étudiant le problème, très simple en physique classique, du mouvement d'une particule dans l'espace sous l'influence d'un champ de forces dérivant d'un potentiel. Nous procéderons de façon semi-déductive, en posant des principes que nous illustrerons par leurs conséquences.

Avant d'entrer dans la discussion, nous devons définir la terminologie. En abordant un champ expérimental aussi subtil et nouveau, il faut se méfier du langage courant et des *a priori* implicites qu'il contient. Il nous faut définir sans ambiguïté certains mots clés. A la base de la physique, il y a l'observation expérimentale et le processus de mesure qui consiste à caractériser les aspects de la réalité par des nombres. Ces aspects de la réalité sont élaborés

en concepts de *grandeurs physiques* (énergie, intensité du courant électrique, etc.). Dans des circonstances données, un *système physique*, c'est-à-dire un objet appartenant à la réalité, sera dit être dans un certain *état*. L'état du système est sa « manière d'être », c'est-à-dire la forme particulière que revêt sa réalité. On possède une information sur l'état d'un système si l'on a effectué des mesures de grandeurs physiques et obtenu un ensemble correspondant de nombres. Nous admettons également qu'en agissant sur le système, et en soumettant les valeurs d'un sous-ensemble (à déterminer) de grandeurs physiques à un filtrage adéquat, on peut *préparer* l'état de ce système. La collection des nombres résultant de ce filtrage constitue l'information expérimentale sur l'état du système ainsi préparé.

Les étapes de la théorie sont donc les suivantes.

1. Il faut d'abord *décrire* l'état du système, c'est-à-dire lui associer une représentation mathématique qui le définit de façon opératoire. Ainsi, en mécanique newtonienne, l'état d'un point matériel de masse m est décrit à l'instant t par sa position $\mathbf{r}(t)$ et sa vitesse $\mathbf{v}(t) = d\mathbf{r}(t)/dt$, ou son impulsion $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$.
2. On doit connaître la *loi d'évolution* dans le temps du système quand on le place dans des conditions données, c'est-à-dire pouvoir prévoir son état à l'instant t , le connaissant à $t = 0$. Pour Newton, c'est la loi fondamentale $\mathbf{f} = d\mathbf{p}/dt$ où $\mathbf{f}$ est la force agissant sur la particule.
3. Il faut établir les lois qui permettent de calculer les résultats de mesure des grandeurs physiques, c'est-à-dire de passer de l'objet mathématique qui décrit le système aux nombres qui apparaissent sur les appareils de mesure (compteur, oscilloscope, etc.). En mécanique newtonienne, ce sont des *fonctions* de $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$.
4. Enfin, comme nous l'avons pressenti, il nous faut poser une question, absente en mécanique classique, sur le processus de mesure. En quoi résulte-il ? Que savons-nous après une mesure ?

Dans ce chapitre, nous étudions les deux premières questions, sur le cas d'une particule évoluant dans l'espace. Pour éviter toute ambiguïté, nous appelons particule tout assemblage qui conserve, au cours d'une expérience, sa structure interne. Une particule a une masse et une charge électrique, et nous connaissons son mouvement classique dans un champ électromagnétique ou gravitationnel. Par exemple, un atome de néon peut être considéré comme une particule dans l'expérience de la figure 1.3, même si l'on doit tenir compte de sa structure interne (10 électrons, 10 protons et 10 neutrons) dans d'autres situations expérimentales.

1 La fonction d'onde

1.1 Description de l'état d'une particule

Principe I

La description complète de l'état d'une particule de masse m dans l'espace à l'instant t se fait au moyen d'une *fonction d'onde* complexe $\psi(\mathbf{r}, t)$. La probabilité de trouver la particule à l'instant t dans un volume d^3r entourant le point $\mathbf{r}$ est :

$$d^3P(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r \quad . \quad (2.1)$$

Remarques

1. La fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ est aussi appelée *l'amplitude de probabilité* de trouver la particule au point $\mathbf{r}$. Elle est de carré sommable et normalisée à un. En notant $\mathcal{D}$ le domaine de l'espace accessible à la particule, la probabilité totale de trouver la particule en un point quelconque de $\mathcal{D}$ est égale à 1 :

$$\int_{\mathcal{D}} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = 1 \quad . \quad (2.2)$$

2. Une fonction d'onde donnée constitue une description *complète* de l'état de la particule à l'instant t . Deux fonctions d'ondes différentes décrivent des états différents de la particule, sauf si elles ne diffèrent que par un facteur de phase constant. Les fonctions d'onde $\psi_1(\mathbf{r}, t)$ et $\psi_2(\mathbf{r}, t) = e^{i\alpha} \psi_1(\mathbf{r}, t)$, où α est une constante, décrivent le même état. C'est évident pour la probabilité de présence en $\mathbf{r}$, le facteur de phase s'éliminant identiquement dans (2.1) ; cela reste vrai de façon générale pour toute grandeur physique comme nous le verrons.
3. Il s'agit d'une description probabiliste non classique. On ne travaille pas directement avec des probabilités, mais avec des amplitudes de probabilité complexes, dont les modules carrés sont des probabilités. Nous verrons plus loin comment cela permet de rendre compte des phénomènes d'interférences.

1.2 Mesure de la position de la particule

Que trouve-t-on en mesurant à un certain instant t la position de la particule ? Ce type de question est fondamental en mécanique quantique, et nous le retrouverons constamment dans la suite. Les points suivants sont importants :

1. La mesure se fait par l'intermédiaire d'un appareil classique, ou *macroscopique*, c'est-à-dire dont le comportement ne nécessite pas une description quantique.

2. La précision de l'appareil de mesure peut être arbitrairement grande. Elle est bien sûr finie en pratique, mais rien ne la contraint en principe.
3. Pour une mesure de position par exemple (nous considérerons d'autres grandeurs par la suite), la réponse de l'appareil de mesure consistera à affirmer : « à l'instant t , une particule a été détectée avec certitude dans un voisinage $\delta^3 r$ du point $\mathbf{r}$ et nulle part ailleurs, $\delta^3 r$ étant une quantité intrinsèque à l'appareil de mesure ».

Par conséquent, en effectuant une mesure de position de la particule à l'instant t , on trouve une certaine valeur bien définie $\mathbf{r}$, à la précision $\delta^3 r$ de l'appareil de mesure près. La description probabiliste, par une fonction d'onde, a le sens suivant. Si l'on prépare indépendamment un grand nombre N de particules *dans le même état* – c'est-à-dire que ces N particules sont décrites par *strictement la même fonction d'onde* au moment où s'effectue une mesure de position sur chacune d'elles – les N résultats de mesure $\mathbf{r}_i$, $i = 1, \dots, N$ ne seront pas identiques, mais distribués suivant la loi de probabilité (2.1).

La valeur moyenne de ces résultats, notée $\langle \mathbf{r} \rangle$, est :

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int \mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3 r . \quad (2.3)$$

Il s'agit d'un ensemble de trois valeurs pour les trois coordonnées $\{x, y, z\}$.

La dispersion des résultats sera caractérisée par un écart type, ou *écart quadratique moyen*. Soient Δx , Δy et Δz les écarts quadratiques sur les trois coordonnées ; on a par définition :

$$(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \int x^2 |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3 r - \langle x \rangle^2 , \quad (2.4)$$

et de même pour Δy et Δz . Plus ces écarts sont faibles, meilleure est la *localisation* de la particule quand elle est préparée dans l'état $\psi(\mathbf{r})$.

2 Interférences et principe de superposition

Comme nous le voyons, la fonction d'onde nous fournit une description probabiliste des phénomènes quantiques. Les propriétés fondamentales des fonctions d'onde proviennent de l'observation des phénomènes d'interférences.

2.1 Ondes de de Broglie

Reprenons l'expérience d'interférences des atomes. L'idée la plus simple consiste à supposer que des particules monocinétiques, de vitesse $\mathbf{v}$ et d'impulsion $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, libres dans l'espace, sont décrites par une fonction d'onde voisine d'une onde plane monochromatique de la forme :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} , \quad (2.5)$$

où ψ_0 est une constante. Pour ces ondes planes, la longueur d'onde $\lambda = h/p$ et, de façon équivalente, le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ satisfont les relations :

$$\lambda = h/p \qquad \mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar , \qquad (2.6)$$

comme prévu par Louis de Broglie. En appliquant les arguments habituels qui expliquent les interférences acoustiques ou lumineuses, cela doit permettre d'expliquer les observations expérimentales.

Une expérience d'interférences (fentes d'Young ou diffraction par un cristal) ne donne pas la pulsation de cette onde. Le facteur de phase $e^{-i\omega t}$ se factorise dans l'amplitude et le signal mesuré ne dépend pas de la valeur de ω . Le bon choix, compris par Louis de Broglie en 1923, consiste à relier cette pulsation à l'énergie de la particule de la même façon que pour les photons d'Einstein, c'est-à-dire :

$$\hbar\omega = E \quad \text{avec pour une particule libre} \quad E = \mathbf{p}^2/2m . \qquad (2.7)$$

On obtient ainsi ce qu'on nomme des *ondes de de Broglie* :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_0 e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)/\hbar} \quad \text{avec} \quad E = \mathbf{p}^2/2m . \qquad (2.8)$$

2.2 Le principe de superposition

Reprenons l'expérience d'interférences par trous d'Young de la figure 1.2. En procédant par analogie avec les phénomènes d'interférences habituels, nous pouvons expliquer le phénomène si la condition suivante est satisfaite. Nous envoyons une onde de Broglie sur l'écran percé de deux fentes. Supposons que nous connaissions l'onde diffractée à droite par la fente S_1 , c'est-à-dire la fonction d'onde $\psi_1(\mathbf{r}_C, t)$ en tout point $\mathbf{r}_C$ de l'écran de détection lorsque seule la fente S_1 est ouverte. De même, supposons que nous connaissions la fonction d'onde $\psi_2(\mathbf{r}_C, t)$ diffractée par la fente S_2 seule. On rendra compte du phénomène d'interférence à condition que, lorsque les deux fentes sont ouvertes, la fonction d'onde sur l'écran soit la somme de ces deux fonctions d'onde :

$$\psi(\mathbf{r}_C, t) \propto \psi_1(\mathbf{r}_C, t) + \psi_2(\mathbf{r}_C, t) . \qquad (2.9)$$

Si cette condition est satisfaite, les ondes de de Broglie rendront effectivement compte de l'expérience d'interférences décrite au chapitre précédent.

L'équation (2.9) exprime la propriété fondamentale des fonctions d'onde. Nous l'élevons au rang de principe de la mécanique quantique.

Principe de superposition

Toute combinaison linéaire de fonctions d'onde est également une fonction d'onde possible.

Autrement dit, si $\psi_1(\mathbf{r}, t)$ et $\psi_2(\mathbf{r}, t)$ décrivent des états possibles, alors toute combinaison linéaire :

$$\psi(\mathbf{r}, t) \propto \alpha_1 \psi_1(\mathbf{r}, t) + \alpha_2 \psi_2(\mathbf{r}, t) , \quad (2.10)$$

où α_1 et α_2 sont des nombres complexes arbitraires, représente aussi un état possible ; le coefficient de proportionnalité dans (2.10) doit être ajusté de telle façon que la condition de normalisation (2.2) soit satisfaite.

Il s’agit là du principe central de la théorie quantique. L’additivité des amplitudes de probabilité est à la base des phénomènes d’interférences. Cette propriété va au delà de la forme particulière de l’équation d’onde que satisfont les fonctions d’onde $\psi(\mathbf{r}, t)$, et que nous verrons ci-dessous. Cette équation doit être linéaire de façon que le principe de superposition soit satisfait à tout instant. En généralisant la mécanique ondulatoire à d’autres systèmes que le point matériel, nous verrons que cette propriété est plus importante que la notion de fonction d’onde elle-même. En termes mathématiques, elle signifie que la famille des fonctions d’onde d’un système donné forme un espace vectoriel.

2.3 L’équation d’onde dans le vide

Considérons les ondes de de Broglie de l’équation (2.8). Ces ondes planes particulières décrivent des particules d’impulsion bien définie $\mathbf{p}$ et d’énergie $E = p^2/2m$. En dérivant par rapport au temps d’une part, et en prenant le laplacien de l’autre, nous voyons que les ondes de de Broglie satisfont l’équation aux dérivées partielles :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) \quad .$$

De la même façon que le principe d’inertie en mécanique classique, nous pouvons considérer cette équation comme un principe qui dicte la propagation de particules dans le vide, en l’absence de forces.

Principe IIa : mouvement d’une particule libre

Si la particule est dans le vide et ne subit aucune interaction, la fonction d’onde satisfait l’équation aux dérivées partielles :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) \quad . \quad (2.11)$$

Cette équation n’est autre que l’équation de Schrödinger en l’absence de forces, comme nous le verrons en § 5. On notera que c’est bien une équation linéaire, en accord avec le principe de superposition.

Relation énergie-fréquence. La relation (2.7) peut être également obtenue en écrivant que l'onde plane (2.5) satisfait l'équation d'onde (2.11). En effet, si nous insérons la structure de l'onde plane (2.5) dans cette équation d'onde, nous obtenons la contrainte :

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} .$$

Il y a par conséquent deux façon équivalentes d'établir la dynamique des fonctions d'onde dans le vide. On peut supposer que toute fonction d'onde ψ est superposition linéaire d'ondes de de Broglie (2.8) ; on démontre alors que ψ satisfait l'équation d'onde (2.11). On peut aussi postuler l'équation de Schrödinger dans le vide, et en déduire les ondes planes de de Broglie comme solutions particulières.

Phénomènes d'interférences. D'un point de vue mathématique, l'expérience d'interférences des trous d'Young s'explique en résolvant l'équation d'onde (2.11) :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi ,$$

avec les conditions aux limites suivantes.

1. La fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}) = 0$ s'annule en tout point de l'écran, hormis les deux trous ;
2. Pour $x \rightarrow -\infty$ et $t \rightarrow -\infty$, ψ est la superposition d'une onde plane progressive $e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar}$ et d'une onde réfléchie qui ne joue pas de rôle dans la discussion.
3. Pour $x \rightarrow +\infty$, $\psi \rightarrow 0$.

On montre en mathématiques que cela constitue un problème bien posé, ayant une solution et une seule. La résolution du problème est complexe et nécessite des calculs sur ordinateur, mais on montre analytiquement qu'à grande distance de l'écran ($D \gg a$) et pour des angles $\theta = x/D$ faibles, la formule habituelle des interférences s'applique.

Conservation de la norme. Soit à t_0 une fonction $\psi(\mathbf{r}, t_0)$ normalisée à un. Cette fonction décrit un état possible de la particule à t_0 , et l'équation d'onde (2.11) permet de calculer $\psi(\mathbf{r}, t)$ à tout autre instant. On vérifie que la quantité $\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r$ est conservée au cours du temps (2.11). Cela garantit que ψ reste normalisé à tout instant, ce qui est bien entendu essentiel pour l'interprétation probabiliste de $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$. Pour démontrer ce résultat, dérivons par rapport au temps :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r &= \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} d^3r + \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi d^3r \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \left(\int \psi^* \Delta \psi d^3r - \int \Delta \psi^* \psi d^3r \right) = 0 , \end{aligned}$$

où nous supposons implicitement qu'une intégration par parties est faite à la dernière étape et que ψ et ψ^* s'annulent à l'infini.

3 Paquets d'ondes libres

3.1 Définition du paquet d'ondes

L'onde plane monochromatique (2.8) ne peut pas représenter l'état d'une particule car elle n'est pas normalisable. Un état physique acceptable est un *paquet d'ondes*, superposition linéaire à coefficients complexes d'ondes planes monochromatiques du type (2.8), conformément au principe de superposition :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int \varphi(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar} \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \quad \text{pour une particule libre } E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} . \quad (2.12)$$

La constante $(2\pi\hbar)^{3/2}$ est introduite pour des raisons de normalisation et $\varphi(\mathbf{p})$ est arbitraire, hormis que cette expression existe et qu'elle est convenablement normalisée.

L'expression (2.12) est la solution générale de l'équation d'onde (2.11). Pour comprendre les propriétés physiques des paquets d'ondes, nous remarquons que dans l'équation (2.12), les fonctions $\psi(\mathbf{r}, t)$ et $\varphi(\mathbf{p}) e^{-iEt/\hbar}$ sont *transformées de Fourier* l'une de l'autre.

3.2 Transformation de Fourier

Les propriétés de la transformation de Fourier sont données dans l'appendice B. Relevons les points suivants, utiles dans notre analyse :

1. Deux fonctions $g(\mathbf{r})$ et $f(\mathbf{p})$ sont transformées l'une de l'autre si :

$$f(\mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} g(\mathbf{r}) d^3 r . \quad (2.13)$$

2. La transformation inverse s'écrit alors :

$$g(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} f(\mathbf{p}) d^3 p . \quad (2.14)$$

Le produit $\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}$ a la dimension d'une action, ce qui explique la présence du facteur $\hbar$ dans ces expressions.

3. En différenciant (2.13) par rapport à $x_j = x, y$ ou z , nous obtenons :

$$\frac{\partial f}{\partial x_j} = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} \frac{ip_j}{\hbar} g(\mathbf{p}) d^3 p . \quad (2.15)$$

Par conséquent, la transformée de Fourier de $\partial f / \partial x_j$ est $ip_j g(\mathbf{p}) / \hbar$. Une dérivation dans l'espace de la variable $\mathbf{r}$ est associée à la multiplication par la variable correspondante dans l'espace de la variable $\mathbf{p}$ (et vice-versa en utilisant (2.14)).

4. La transformation de Fourier est une isométrie. Si $f_1(\mathbf{p})$ et $f_2(\mathbf{p})$ sont respectivement transformées de Fourier de $g_1(\mathbf{r})$ et $g_2(\mathbf{r})$, on a le théorème de Parseval-Plancherel :

$$\int f_1^*(\mathbf{r}) f_2(\mathbf{r}) d^3r = \int g_1^*(\mathbf{p}) g_2(\mathbf{p}) d^3p \quad . \quad (2.16)$$

5. Plus le support de $|g(\mathbf{p})|^2$ est concentré (au voisinage de p_0), plus celui de $|f(\mathbf{r})|^2$ est étalé (et vice-versa). En particulier, si l'on normalise f et g à un (ce sont alors des lois de probabilité), et si l'on définit :

$$\langle p_x \rangle = \int p_x |g(\mathbf{p})|^2 d^3p \quad , \quad (\Delta p_x)^2 = \langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2 \quad , \quad (2.17)$$

et de même pour $\langle x \rangle$ et Δx à partir de f , le produit des dispersions Δx et Δp_x est contraint par l'inégalité :

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2 \quad , \quad (2.18)$$

et de même pour les composantes sur les axes y et z .

3.3 Structure du paquet d'ondes

Grâce à l'équation (2.16), le paquet d'ondes (2.12) satisfait :

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = \int |\varphi(\mathbf{p})|^2 d^3p \quad . \quad (2.19)$$

Par conséquent, $\psi(\mathbf{r}, t)$ est de carré sommable et convenablement normalisée si et seulement si $\varphi(\mathbf{p})$ l'est également :

$$\int |\varphi(\mathbf{p})|^2 d^3p = 1 \quad . \quad (2.20)$$

La construction d'un paquet d'ondes consiste à choisir $\varphi(\mathbf{p})$ de carré sommable et normalisé. La fonction d'onde résultante $\psi(\mathbf{r}, t)$ l'est alors aussi à tout instant t . C'est une superposition linéaire d'ondes planes qui interfèrent destructivement en dehors d'une région localisée de l'espace. Il est bon de garder à l'esprit les cas limites suivants, illustrés sur la figure 2.1 :

1. *Approximation d'une onde plane.* Si $\varphi(\mathbf{p})$ est très piquée au voisinage d'une valeur $\mathbf{p}_0$, $\psi(\mathbf{r}, t)$ est proche d'une onde plane monochromatique dans une grande région de l'espace, tout en étant de carré sommable (figure 2.1a).
2. *Approximation d'une particule bien localisée.* Inversement, il est aisé de construire des paquets d'ondes pour lesquels, à l'instant t , $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ est très concentrée au voisinage d'une certaine valeur $\mathbf{r}_0$, comme sur la figure 2.1c. Ces paquets d'ondes, localisés en position, sont très dispersés dans la variable $|\mathbf{p}|$.

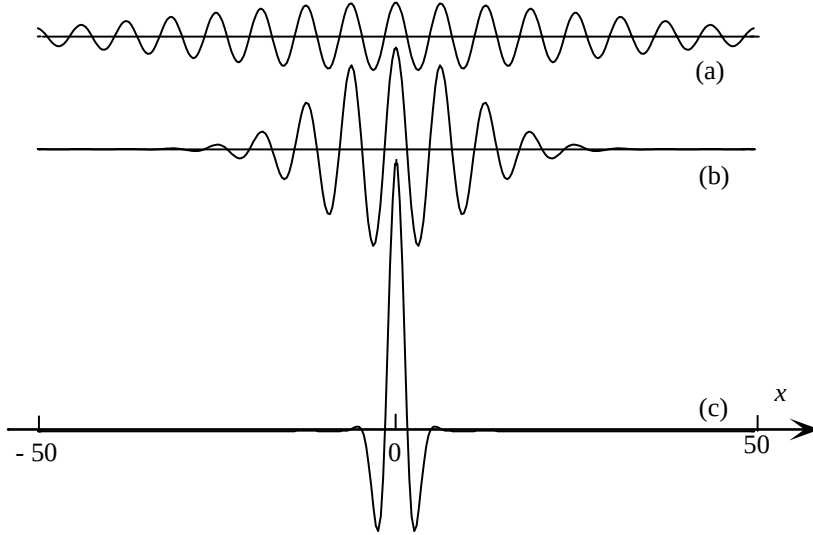


FIG. 2.1: Exemples de paquets d'ondes (partie réelle de $\psi(x)$) correspondant à une fonction $\varphi(p)$ gaussienne : $\varphi(p) \propto \exp(-(p-p_0)^2/(2(\hbar\sigma)^2))$. (a) Approximation d'une onde plane monochromatique : grand étalement en x , obtenue pour $\varphi(p)$ piquée au voisinage de p_0 ($\hbar\sigma = p_0/50$). (b) Cas intermédiaire ($\hbar\sigma = p_0/10$). (c) Onde localisée spatialement correspondant à $\varphi(p)$ très étalée ($\hbar\sigma = p_0/2$). Pour permettre une meilleure visibilité, les échelles verticales ne sont pas parfaitement respectées de (a) à (b) et (c).

3.4 Propagation d'un paquet d'ondes : vitesse de groupe

Considérons une superposition linéaire d'ondes planes de la forme :

$$f(x, t) = \int e^{i(kx - \omega t)} g(k) dk, \quad (2.21)$$

où $\omega \equiv \omega(k)$ est fonction de k et où $g(k)$ est choisi de telle façon que $\int |g(k)|^2 dk = \int |f(x, t)|^2 dx = 1$. Pour simplifier, nous considérons un cas unidimensionnel, l'extension à 3 dimensions ne posant pas de problème. En optique ou en acoustique, $|f|^2$ représentera une densité d'énergie, et son intégrale l'énergie totale du paquet d'ondes. Ici, $|f|^2$ est une densité de probabilité.

Supposons que l'étalement de la fonction $g(k)$ autour de son centre $k_0 = \int k |g(k)|^2 dk$ est suffisamment faible pour que le développement au premier ordre :

$$\omega(k) \simeq \omega_0 + v_g(k - k_0) \quad \text{avec} \quad \omega_0 = \omega(k_0), \quad v_g = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=k_0} \quad (2.22)$$

soit valable pour toutes les valeurs de k où $g(k)$ prend des valeurs non-

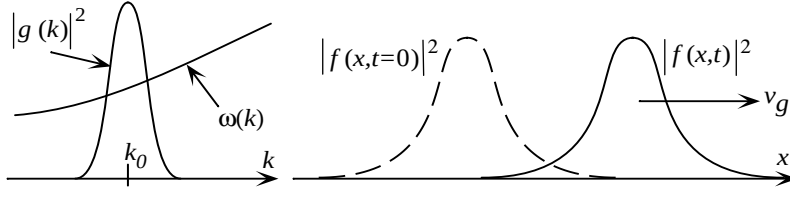


FIG. 2.2: Pour une distribution $g(k)$ concentrée autour d'une valeur k_0 , le centre du paquet d'onde $f(x)$ se déplace à la vitesse de groupe $v_g = d\omega/dk|_{k=k_0}$. Pour des temps plus longs, l'évolution de la largeur du paquet d'ondes doit être prise en compte (§ 3.5).

négligeables. En reportant dans (2.21), nous obtenons :

$$f(x, t) \simeq e^{i(k_0 v_g - \omega_0)t} f(x - v_g t, 0) \Rightarrow |f(x, t)|^2 \simeq |f(x - v_g t, 0)|^2 \quad (2.23)$$

L'équation (2.23) montre que la distribution $|f(x, t)|^2$ de l'énergie (ondes électromagnétiques ou acoustiques,...) ou de la probabilité de présence (mécanique quantique) se propage le long de l'axe x à la vitesse v_g (figure 2.2). Cette quantité est nommée vitesse de groupe. Elle est en général différente de la vitesse de phase des ondes monochromatiques qui forment le paquet : $v_\varphi = \omega/|k|$.

S'agissant d'ondes de de Broglie (2.12), la pulsation ω est quadratique dans $k = p/\hbar$:

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m\hbar} . \quad (2.24)$$

Si la largeur Δp de $|\varphi(p)|^2$ est petite devant la valeur moyenne p_0 , le développement (2.22) est valable et donne :

$$v_g = p_0/m . \quad (2.25)$$

La vitesse de propagation du paquet d'ondes est celle d'une particule classique d'impulsion égale à la valeur moyenne p_0 du paquet d'ondes. C'est ainsi que se réalise la limite classique de la théorie. Si l'on utilise l'expression relativiste de l'énergie $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$, la vitesse de groupe est également celle de la particule $\mathbf{v} = \mathbf{p}c^2/E$. Ce fut d'ailleurs la formulation de départ du travail de Louis de Broglie.

3.5 Paquet d'ondes : position moyenne et étalement

A partir de l'équation du mouvement (2.3), nous pouvons calculer l'évolution dans le temps du centre du paquet d'ondes et de sa largeur. Nous considérons encore un cas unidimensionnel, et cherchons à exprimer l'évolution de $\langle x \rangle_t$, qui est la valeur moyenne d'une mesure de position à l'instant t . La

dérivée par rapport au temps de (2.2) donne :

$$\begin{aligned} \frac{d\langle x \rangle_t}{dt} &= \int x \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right) dx = \frac{i\hbar}{2m} \int x \left(\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \psi \right) dx \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx , \end{aligned} \quad (2.26)$$

où nous avons utilisé une intégration par parties. Le membre de droite est une constante, comme on le constate en le dérivant par rapport au temps et en intégrant de nouveau par parties. Si nous posons :

$$v_0 = \frac{i\hbar}{2m} \int \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx = -\frac{i\hbar}{m} \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx , \quad (2.27)$$

où v_0 a la dimension d'une vitesse, nous obtenons :

$$\langle x \rangle_t = \langle x \rangle_0 + v_0 t . \quad (2.28)$$

Le mouvement du centre du paquet d'ondes est uniforme, comme l'est celui d'une particule classique libre.

On peut de même calculer l'évolution de la variance Δx_t^2 de la distribution de probabilité de la position (voir l'exercice 2 de ce chapitre). On obtient :

$$\Delta x_t^2 = \Delta x_0^2 + \xi_1 t + \Delta v^2 t^2 , \quad (2.29)$$

où ξ_1 et Δv sont des coefficients constants. Noter qu'il y a une contrainte sur les valeurs relatives de Δx_0^2 , ξ_1 et Δv^2 , puisque $\Delta x_t^2 \geq 0$ à tout instant. En particulier, Δv^2 est positif. Sa valeur est donnée par :

$$\Delta v^2 = v_1^2 - v_0^2 \quad \text{avec} \quad v_1^2 = \frac{\hbar^2}{m^2} \int \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} dx , \quad (2.30)$$

où v_1 est aussi une vitesse.

Les conséquences physiques de (2.29) sont importantes : la variance Δx_t^2 d'un paquet d'ondes varie quadratiquement avec le temps. En fonction du temps, Δx_t^2 atteint un minimum à un certain instant t_1 avant de s'étaler indéfiniment. Pour des grandes valeurs de $|t|$, on a $\Delta x_t \sim \Delta v |t|$. Cela rappelle la variation de l'extension spatiale d'une onde acoustique ou lumineuse focalisée, avant et après son point focal. L'étalement d'un paquet d'ondes libre provient de la relation de dispersion quadratique des ondes de de Broglie $\omega \propto k^2$. Le résultat (2.23) de la section précédente est valable tant que cet étalement peut être négligé. Dans la section suivante, nous comprendrons l'interprétation physique des coefficients v_0 et Δv qui figurent dans (2.28) et (2.29).

4 Mesures d'impulsion et relations d'incertitude

4.1 La loi de probabilité de l'impulsion

La fonction d'onde décrit complètement l'état de la particule, mais ne nous donne jusqu'à présent que des propriétés spatiales. Nous voulons exploiter la structure du paquet d'ondes pour comprendre la distribution des résultats lorsque l'on mesure l'impulsion de la particule.

Considérons le paquet d'ondes (2.12) à $t = 0$ pour simplifier. Examinons l'hypothèse suivante :

La probabilité, lors d'une mesure de l'impulsion de la particule, de trouver celle-ci dans un volume $d^3 p$ entourant la valeur $\mathbf{p}$ est :

$$d^3 P(\mathbf{p}) = |\varphi(\mathbf{p})|^2 d^3 p \quad . \quad (2.31)$$

Cette proposition (2.31) est cohérente avec ce qui précède. En effet, $|\varphi(\mathbf{p})|^2$ peut représenter une densité de probabilité puisque c'est une quantité définie positive et que $\int |\varphi(\mathbf{p})|^2 d^3 p = 1$ en vertu de (2.20).

Comme nous l'avons vu, plus le support de $\varphi(\mathbf{p})$ est concentré au voisinage de $\mathbf{p}_0$, plus le paquet d'onde (2.12) se rapproche d'une onde plane monochromatique, c'est-à-dire possède un vecteur d'onde bien défini autour de $\mathbf{k}_0 = \mathbf{p}_0/\hbar$. Dans la limite d'une fonction $\varphi(p)$ infiniment étroite, on atteint une onde plane, associée à une particule d'impulsion $\mathbf{p}_0$ bien définie. Au § 6, nous donnerons la démonstration de l'affirmation (2.31), en analysant le résultat d'une mesure de vitesse par une méthode de temps de vol.

En admettant que la loi de probabilité (2.31) est la bonne, on peut refaire toutes les étapes du § 1.2 pour l'impulsion au lieu de la position. On peut définir une valeur moyenne :

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int \mathbf{p} |\varphi(\mathbf{p})|^2 d^3 p \quad . \quad (2.32)$$

Cette définition coïncide avec la constante $m v_0$ introduite dans (2.27), en raison du théorème de Parseval-Plancherel (2.16) appliqué au couple de transformées de Fourier (i) $f_1^*(\mathbf{r}) = \psi^*(\mathbf{r})$ et $g_1^*(\mathbf{p}) = \varphi^*(\mathbf{p})$ (ii) $f_2(\mathbf{r}) = -i\hbar \partial \psi / \partial x$ et $g_2(\mathbf{p}) = p_x \varphi(\mathbf{p})$ (voir 2.15) :

$$-i\hbar \int \psi^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi}{\partial x} d^3 r = \int \varphi^*(\mathbf{p}) p_x \varphi(\mathbf{p}) d^3 p \quad . \quad (2.33)$$

On peut également définir les dispersions Δp_j ($j = x, y, z$) :

$$(\Delta p_j)^2 = \langle p_j^2 \rangle - \langle p_j \rangle^2 \quad . \quad (2.34)$$

En utilisant le théorème de Parseval-Plancherel, on trouve que la dispersion Δp_x coïncide avec le coefficient $m \Delta v$ qui apparaît dans l'évolution temporelle de la largeur spatiale d'un paquet d'ondes (2.29).

L'interprétation physique de l'évolution du centre du paquet d'ondes est alors simple. Le paquet d'ondes est une superposition d'ondes planes correspondant chacune à une impulsion bien déterminée p . Le centre du paquet d'ondes se propage avec une impulsion déduite de la loi de probabilité $|\varphi(p)|^2$. La vitesse de groupe $d\omega/dk$ de chaque composante du paquet d'ondes est différente et le paquet d'onde s'étale au fur et à mesure que le temps croît.

4.2 Relations d'incertitude de Heisenberg

Cela nous mène à un point central de la mécanique quantique. En vertu de l'analyse de Fourier (cf. (2.18)), *quelle que soit la fonction d'onde*, on a les inégalités :

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2 \quad , \quad \Delta y \Delta p_y \geq \hbar/2 \quad , \quad \Delta z \Delta p_z \geq \hbar/2 \quad . \quad (2.35)$$

Ces relations sont appelées *relations d'incertitude* de Heisenberg. Les relations d'incertitude sont saturées, c'est-à-dire $\Delta x \Delta p_x = \hbar/2$, si et seulement si la fonction d'onde est une *gaussienne*. Comme nous le verrons, les relations d'incertitude restent vraies quand la particule est soumise à des forces.

Quel est le contenu physique de ces relations ? Préparons $2N$ particules de façon identique, toutes dans l'état $\psi(\mathbf{r})$, avec $N \gg 1$ (voir la figure 2.3). Pour N d'entre elles, nous mesurons la position. Nous obtenons une certaine distribution de résultats, avec une valeur moyenne $\mathbf{r}_0$ et des dispersions Δx , Δy et Δz . Pour les N autres, nous mesurons l'impulsion et obtenons une valeur moyenne $\mathbf{p}_0$ et des dispersions Δp_x , Δp_y et Δp_z . Les relations d'incertitude de Heisenberg nous disent que pour N suffisamment grand, on trouve nécessairement (2.35), et cela quel que soit $\psi(\mathbf{r})$, c'est-à-dire quelle que soit la façon dont le système a été préparé.

Ces inégalités sont des *propriétés intrinsèques* de la description quantique de tout système. Elles n'ont rien à voir avec une quelconque incertitude de la mesure elle-même, ou avec la précision des instruments de mesure. Elles signifient qu'une « particule » ne peut pas être conçue comme simultanément localisée en position et en impulsion au-delà de la limite (2.35). Le point de départ de la mécanique classique, où l'état de la particule est décrit par la donnée simultanée de sa position et de son impulsion, est en contradiction avec les relations d'incertitude.

La limite classique est celle où Δx et Δp_x sont tous les deux beaucoup plus petits que la précision des instruments de mesure. Étant donné la valeur de $\hbar \sim 10^{-34}$ J s, c'est de loin le cas le plus fréquent lors d'observations macroscopiques. Considérons un objet de masse $m = 1$ gramme, un appareil qui donne la position avec une précision de 10^{-15} m (diamètre d'un noyau) et la vitesse avec une précision de 10^{-15} m s⁻¹ (appareil assez performant !). Ces précisions sont insuffisantes pour détecter les incertitudes quantiques. Quand, dorénavant, nous parlerons de limite classique, c'est ce sens précis que nous entendrons : Δx et Δp_x faibles, mais satisfaisant néanmoins (2.35).

Une onde plane obéit, à la limite, aux relations d'incertitude. En effet, elle

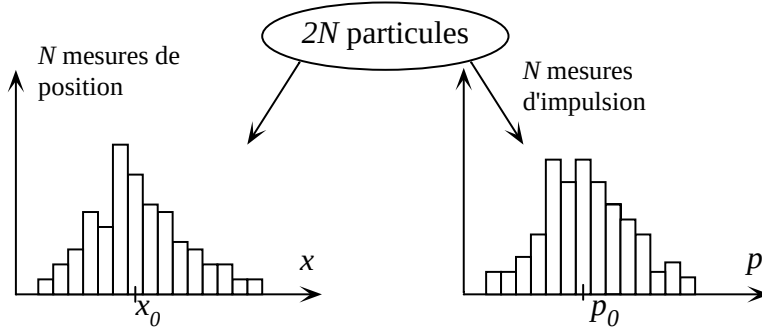


FIG. 2.3: Mesure de la position (à gauche) et de l'impulsion (à droite) d'un ensemble de $2N \gg 1$ particules, toutes préparées dans le même état. Les relations d'incertitude de Heisenberg disent que le produit des écarts quadratiques des deux histogrammes est toujours supérieur à $\hbar/2$, quelle que soit la précision de chaque mesure (c'est-à-dire la largeur des canaux dans les histogrammes et le nombre de mesures individuelles).

correspond à une impulsion bien définie, $\Delta p_x = 0$, mais elle est complètement délocalisée dans l'espace, $\Delta x = \infty$.

Enfin, notons que les relations d'incertitude, auxquelles on adjoint la relation (2.29) qui donne l'évolution spatiale du paquet d'ondes, montrent qu'il n'est pas possible qu'une même particule quantique ait une localisation spatiale arbitrairement bonne à deux instants différents t_1 et t_2 suffisamment distants l'un de l'autre. Si la particule est localisée à t_1 sur un court domaine Δr_1 , la dispersion en impulsion $\Delta p_1 \geq \hbar/2\Delta r_1$ est alors assez grande. Par conséquent, la largeur spatiale à l'instant t_2 sera dominée par le terme d'étalement $\Delta p_1(t_2 - t_1)/m$, qui est également important sauf pour de faibles valeurs de l'intervalle $(t_2 - t_1)$.

Il est instructif d'examiner quantitativement ce phénomène d'étalement du paquet d'ondes dans deux cas limites.

1. Supposons qu'à $t = 0$, un électron libre dans l'espace est confiné dans un volume de l'ordre de grandeur de la taille d'un atome ($\Delta x_0 \sim 10^{-10}$ m). Au bout d'une seconde, le résultat : $\Delta x \sim 600$ km (!) montre que la fonction d'onde a littéralement explosé. Cela doit s'interpréter comme le fait qu'une seconde est un temps extrêmement long à l'échelle atomique. Un électron est délocalisé en un temps beaucoup plus faible sur des distances macroscopiques comme dans un cristal, dans le cas des phénomènes de conduction électrique par exemple.
2. Inversement, considérons une masse de 10^{-3} g d'eau, localisée avec une précision de 1 mm. L'incertitude en position double en un temps $t = 2 \cdot 10^{22}$ s $\sim 10^{15}$ années. Ceci montre qu'en toute quiétude, on peut négliger les effets quantiques à l'échelle macroscopique.

5 L’équation de Schrödinger

L’équation d’onde dans le vide (2.11) dérive de la structure des ondes de de Broglie. Ce fut la première grande contribution de Schrödinger d’y incorporer les forces lorsque la particule se trouve plongée dans un potentiel $V(\mathbf{r})$.

5.1 Equation du mouvement

Principe IIb : l’équation de Schrödinger

Lorsque la particule est placée dans un potentiel $V(\mathbf{r})$, l’évolution dans le temps de la fonction d’onde est régie par l’équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) \quad . \quad (2.36)$$

L’équation de Schrödinger est linéaire, conformément au principe de superposition. Elle se réduit à (2.11) pour une particule libre, pour laquelle le potentiel est nul ou constant (on passe d’un potentiel constant au potentiel nul par un simple changement de phase de la fonction d’onde). C’est une équation aux dérivées partielles du *premier ordre* dans le temps. Par conséquent, elle détermine complètement la fonction d’onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ à tout instant si l’on connaît celle-ci à un instant initial t_0 . Les problèmes d’évolution dans le temps consistent à résoudre cette équation, en imposant certaines conditions aux limites à la fonction d’onde.

La justification de l’équation de Schrödinger réside dans ses conséquences. Comme nous le verrons dans les chapitres suivants, elle donne des résultats en parfait accord avec l’expérience (tant que les vitesses sont bien inférieures à la vitesse de la lumière, c’est-à-dire dans l’approximation non-relativiste).

Après avoir essayé une série d’équations plus « raisonnables » car incorporant sous une certaine forme la relativité¹, mais qui ne donnaient pas les bonnes corrections relativistes pour la formule de Bohr-Balmer, Schrödinger, d’abord découragé, s’aperçut qu’une « approximation non relativiste » (dont il dit qu’il ne la comprenait pas vraiment) donnait, elle, le bon résultat². De fait, Schrödinger ne connaissait pas le spin de l’électron, qui jouait un rôle majeur dans les effets en question. C’est Schrödinger qui avait donné le sigle ψ à la fonction d’onde. Il se trompait quant à son interprétation physique. Max Born, fin 1926 – début 1927, donna l’interprétation correcte de ψ comme amplitude de probabilité en analysant des expériences de diffusion d’électrons sur des noyaux. L’apparition du compteur Geiger-Müller et l’analyse d’expériences par des comptages d’événements et non plus par des

¹Schrödinger fut le premier à écrire ce qu’on appelle maintenant l’équation de Klein-Gordon.

²Voir M. Jammer, *The conceptual development of Quantum Mechanics*, chapitre 5, McGraw-Hill, New York (1966).

mesures d'intensités a eu son importance dans cette démarche conceptuelle : l'électron se comportait, dans la *même* expérience, à la fois comme une onde (en interagissant avec le cristal) et comme un corpuscule (au moment de la mesure).

5.2 Particule dans un potentiel : relations d'incertitude

La fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ d'une particule dans un potentiel peut toujours s'écrire sous la forme :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int \varphi(\mathbf{p}, t) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^{3/2}}, \quad (2.37)$$

où $\varphi(\mathbf{p}, t)$ est la transformée de Fourier de $\psi(\mathbf{r}, t)$.

Comme pour une particule libre, $|\varphi(\mathbf{p}, t)|^2$ est la densité de probabilité pour la distribution des impulsions à l'instant t (voir § 6). Par conséquent, les relations d'incertitude restent valables pour une particule dans un potentiel.

Si (2.35) est la forme rigoureuse des relations d'incertitude, qui sont saturées si la fonction d'onde est une gaussienne, il est utile de retenir le fait suivant. Quelle que soit la forme du potentiel $V(\mathbf{r})$, pour des systèmes quantiques de faible énergie (peu excités), on aura toujours :

$$\Delta x \Delta p_x \sim \gamma \hbar, \quad (2.38)$$

où le facteur géométrique γ est de l'ordre de 1. Cela permet de calculer très simplement l'ordre de grandeur des vitesses et énergies de nombreux systèmes physiques à partir de leur taille.

En première approximation, un noyau comportant A nucléons (protons + neutrons) peut être considéré comme une sphère de dimension $r_0 A^{1/3}$, avec $r_0 \sim 1,2 \cdot 10^{-15}$ m. On peut considérer – en raison du principe de Pauli – que chaque nucléon est, dans le noyau, confiné dans une sphère de rayon r_0 . Puisque $\Delta x \sim r_0$, on doit avoir $\Delta p \sim \hbar/r_0$, ce qui correspond à une impulsion ~ 140 MeV/c. Ces nombres sont tout à fait compatibles avec les valeurs expérimentales (on mesure typiquement 200 MeV/c). L'énergie cinétique moyenne d'un nucléon est $E_c = \Delta p^2/2m_p$, où m_p est la masse du proton (ou du neutron), ce qui donne $E_c \sim 10$ MeV. Puisque les nucléons sont liés dans le noyau, leur énergie potentielle (négative) est supérieure en valeur absolue à E_c , soit $|\langle V \rangle| \geq 10$ MeV, et l'énergie de liaison ($V + E_c$) est également de l'ordre de quelques MeV. C'est bien l'ordre de grandeur mesuré : pour des noyaux pas trop petits ($A \geq 20$), on observe que l'énergie de liaison par nucléon est *grosso modo* constante de l'ordre de 8 MeV.

5.3 Stabilité de la matière

Les relations d'incertitude lèvent une incohérence fondamentale et incontournable de la physique classique : le problème de la stabilité de la matière. Considérons le cas très simple de l'atome d'hydrogène : un électron

placé dans le potentiel coulombien du proton $V(r) = -q^2/4\pi\epsilon_0 r$. Supposons l'orbite circulaire, de rayon r . La condition d'équilibre mécanique s'écrit $m_e v^2/r = q^2/4\pi\epsilon_0 r^2$ et l'énergie de l'électron est donc :

$$E = \frac{p^2}{2m_e} + V(r) = -\frac{1}{2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} .$$

Cette énergie n'est pas bornée inférieurement ; plus le rayon décroît, plus l'énergie diminue. Or, l'électron, dans son mouvement circulaire, est accéléré. La conséquence des équations de Maxwell est qu'il rayonne et perd donc de l'énergie. Par conséquent, du point de vue classique, la matière est instable : l'électron devrait rayonner en permanence et s'effondrer sur le noyau.

Les relations d'incertitude nous préservent de ce sort catastrophique et lèvent cette incohérence. Soit $\langle r \rangle$ la distance moyenne de l'électron au proton, qui mesure l'incertitude sur la position de l'électron (le noyau est considéré comme fixe). L'énergie coulombienne est de l'ordre de $q^2/4\pi\epsilon_0 \langle r \rangle$. En utilisant l'ordre de grandeur (2.38), l'énergie cinétique est $E_c \geq \hbar^2/2m_e \langle r \rangle^2$. Par conséquent, l'énergie totale est de l'ordre de :

$$E \geq \frac{\hbar^2}{2m_e \langle r \rangle^2} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 \langle r \rangle} . \quad (2.39)$$

Cette expression est bornée inférieurement. Son minimum est obtenu pour $\langle r \rangle = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2/(m_e q^2) \sim 0,53 \cdot 10^{-10}$ m, ce qui mène à :

$$E_{\min} = -\frac{m_e}{2\hbar^2} \left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = -13,6 \text{ eV} .$$

Ce résultat est fondamental. Les relations d'incertitude placent une borne inférieure à la distance moyenne de l'électron et du proton comme à leur énergie potentielle et à leur énergie de liaison, et expliquent la stabilité de la matière.

L'argument ci-dessus n'est pas rigoureux. Nous démontrerons au chapitre 9 d'autres formes des relations d'incertitude, notamment que pour tout système $\langle p^2 \rangle \geq \hbar^2 \langle 1/r \rangle^2$. En appliquant ce résultat à $\langle E \rangle = \langle p^2 \rangle/2m_e - \langle q^2/4\pi\epsilon_0 \rangle \langle 1/r \rangle$, on rend l'argument complètement rigoureux : $\langle 1/r \rangle$ est borné supérieurement.

6 Mesure d'impulsion par « temps de vol »

Pour démontrer que la transformée de Fourier $\varphi(\mathbf{p}, t)$ de la fonction d'onde est l'amplitude de probabilité de l'impulsion, analysons une expérience mesurant cette quantité. Nous nous appuyons sur une méthode de « temps de vol » dans laquelle on détermine la distance macroscopique qu'une particule parcourt pendant un temps macroscopique.

A l'instant $t = 0$, la particule a une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t = 0)$. Cette particule peut être libre, elle peut aussi se trouver placée dans un potentiel $V(\mathbf{r})$.

Afin de mesurer la distribution de probabilité de l'impulsion $\mathcal{P}(\mathbf{p})$ à $t = 0$, nous allons supposer que nous pouvons débrancher soudainement le potentiel à $t = 0$ et laisser le paquet d'ondes évoluer librement pendant un temps macroscopique t . Cela se fait aisément si le potentiel est créé par des sources externes, champs électriques et magnétiques, ondes lumineuses. Il n'est bien évidemment pas possible de le faire s'agissant de l'interaction coulombienne d'un électron avec un noyau, mais notre but est de donner une démonstration de principe, et non une méthode pratique universelle. Dans les années récentes, les condensats de Bose-Einstein gazeux ont procuré des systèmes physiques de choix sur lesquels cette méthode peut être vérifiée directement (voir par exemple la figure 16.4, au chapitre 16).

A l'instant $t = 0$, nous supposons par convention que l'état de la particule est tel que $\langle \mathbf{r}_0 \rangle = 0$, avec une dispersion $\delta \mathbf{r}_0$ provenant de l'extension de la fonction d'onde. Cela signifie que nous connaissons la position initiale de la particule à $\delta \mathbf{r}_0$ près, en toute rigueur à quelques multiples de δx_0 (resp. δy_0 , δz_0) dans la variable x (resp. y , z). A un instant ultérieur t , nous mesurons la position de la particule. Si nous la détectons au point $\mathbf{r}$ avec une précision $\delta \mathbf{r} \equiv (\delta x, \delta y, \delta z)$, nous obtenons une mesure de sa vitesse $\mathbf{v}$ ou de son impulsion $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, puisque ces quantités sont constantes entre 0 et t (mouvement libre). Le résultat d'une telle mesure est $\mathbf{p} = m\mathbf{r}/t$, avec une erreur $\delta \mathbf{p}$ qui provient à la fois de la dispersion initiale ($\delta \mathbf{r}_0$) et de l'erreur finale ($\delta \mathbf{r}$) sur la position. Nous supposons que les conditions expérimentales sont ajustées de telle façon que $\delta r \gg \delta r_0$ si bien que $\delta \mathbf{p} \sim m \delta \mathbf{r}/t$. Nous sommes libres de choisir un temps t aussi grand que nécessaire de telle sorte que δp soit de l'ordre de grandeur de la précision que nous recherchons.

Par conséquent, la probabilité de trouver le résultat $\mathbf{p}$ (à la précision $\delta \mathbf{p}$ près) dans cette expérience de temps de vol est :

$$\delta^3 \mathcal{P}(\mathbf{p}) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \delta x \delta y \delta z \quad \text{avec} \quad \mathbf{r} = \mathbf{p}t/m \quad (\text{pour } t \text{ grand}) \quad (2.40)$$

Pour voir que cette définition est reliée à la transformée de Fourier $\varphi(\mathbf{p})$ de $\psi(\mathbf{r}, 0)$, nous allons d'abord établir le résultat suivant :

Après une propagation libre pendant l'intervalle t , la densité de probabilité de présence au point $\mathbf{r}$ est donnée par :

$$|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = (m/t)^3 |\tilde{\varphi}(m\mathbf{r}/t)|^2 \quad (2.41)$$

où la fonction $\tilde{\varphi}$ est définie par :

$$\tilde{\varphi}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int e^{-i\mathbf{r}' \cdot \mathbf{p}/\hbar} e^{imr'^2/(2t\hbar)} \psi(\mathbf{r}', 0) d^3 r' . \quad (2.42)$$

Pour démontrer ce résultat, nous récrivons la densité de probabilité sous la forme :

$$|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \iint d^3 p_1 d^3 p_2 e^{i(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2) \cdot \mathbf{r}/\hbar} e^{i(p_2^2 - p_1^2)t/2m\hbar} \varphi(\mathbf{p}_1) \varphi^*(\mathbf{p}_2)$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \iint d^3p d^3p' e^{i\mathbf{p}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{p}t/m)/\hbar} \varphi(\mathbf{p} + \mathbf{p}'/2) \varphi^*(\mathbf{p} - \mathbf{p}'/2) , \quad (2.43)$$

où nous avons posé $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)/2$ et $\mathbf{p}' = \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2$. Nous pouvons exprimer $\varphi(\mathbf{p} + \mathbf{p}'/2) \varphi^*(\mathbf{p} - \mathbf{p}'/2)$ à partir de la fonction d'onde à $t = 0$:

$$\begin{aligned} & \varphi(\mathbf{p} + \mathbf{p}'/2) \varphi^*(\mathbf{p} - \mathbf{p}'/2) = \\ & = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \iint d^3r_1 d^3r_2 e^{-i\mathbf{r}_1 \cdot (\mathbf{p} + \mathbf{p}'/2)/\hbar} e^{i\mathbf{r}_2 \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{p}'/2)/\hbar} \psi(\mathbf{r}_1, 0) \psi^*(\mathbf{r}_2, 0) . \end{aligned}$$

Insérant cette expression dans (2.43), nous pouvons intégrer sur $\mathbf{p}'$:

$$\begin{aligned} & \int \exp(i\mathbf{p}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{p}t/m - (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2)/\hbar) d^3p' = \\ & (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{p}t/m - (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2) . \end{aligned}$$

L'intégrale sur $\mathbf{p}$ dans (2.43) est immédiate et donne :

$$\begin{aligned} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 &= \frac{m^3}{(2\pi\hbar t)^3} \iint d^3r_1 d^3r_2 e^{im\mathbf{r} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)/(\hbar t)} e^{im(r_1^2 - r_2^2)/(2\hbar t)} \\ &\quad \times \psi(\mathbf{r}_1, 0) \psi^*(\mathbf{r}_2, 0) , \end{aligned}$$

ce qui prouve le résultat annoncé (2.41).

Quant le temps t augmente, la fonction $\tilde{\varphi}$ tend vers la transformée de Fourier φ . Ces deux fonctions ne diffèrent que par la présence du facteur $e^{imr'^2/(2\hbar t)}$ dans l'intégrant qui définit $\tilde{\varphi}$. Ce facteur agit comme une coupure effective dans l'intégration sur r' de (2.42) au delà de $r' \geq \sqrt{2\hbar t/m}$. Si δr_0 est la taille de la région où $\psi(\mathbf{r}, 0)$ prend des valeurs significatives, ce facteur de coupure devient négligeable si $t \gg m\delta r_0^2/\hbar$. Physiquement, cela revient à considérer une durée de temps de vol t suffisamment grande pour que la distribution initiale en position joue un rôle négligeable dans la détermination de l'impulsion. Nous obtenons par conséquent :

$$t \gg m\delta r_0^2/\hbar \quad \Rightarrow \quad |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \simeq (m/t)^3 |\varphi(m\mathbf{r}/t)|^2 .$$

En utilisant cette équation dans (2.40), on obtient, en posant $\delta\mathbf{p} = m\delta\mathbf{r}/t$:

$$\delta^3\mathcal{P}(\mathbf{p}) = |\varphi(\mathbf{p})|^2 \delta p_x \delta p_y \delta p_z . \quad (2.44)$$

C'est là le résultat annoncé. La distribution de probabilité de l'impulsion pour une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, 0)$ est donnée par le module carré de la transformée de Fourier $\varphi(\mathbf{p})$ de cette fonction d'onde.

Remarquons enfin que cette méthode n'est en aucune façon en conflit avec les relations d'incertitude. La distribution en impulsion à l'instant t est manifestement telle que les relations d'incertitude sont respectées.

Pour en savoir plus

- Dans ce chapitre, nous nous sommes abstenus de définir la « réalité » physique, et d'aborder les débats correspondants. Sur ce sujet on pourra consulter B. d'Espagnat : *A la recherche du réel* et *Une incertaine réalité*, Gauthier-Villars 1979 et 1985 ; H. Margenau : *The Nature of Physical Reality*, McGraw-Hill 1950 ; *Quantum theory and measurement*, édité par J. A. Wheeler et W. H. Zurek (Princeton University Press, 1983)
- D. Cassidy, *W. Heisenberg et le principe d'incertitude*, Pour la Science, juillet 1992.

Exercices**1. Vitesse de groupe et vitesse de phase.** L'équation de Klein–Gordon

$$\left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta + \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right) \psi(\mathbf{r}, t) = 0$$

est une équation d'onde relativiste pour des particules libres.

- a. Quelle relation entre ω et $\mathbf{k}$ doit être satisfaite pour qu'une onde plane $e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ satisfasse cette équation ? Toutes les fréquences peuvent-elles se propager librement ?
- b. Si $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ est interprétée comme l'impulsion d'une particule de masse m , quelle est la relation entre l'énergie E et la fréquence ω ?
- c. Quelle est la vitesse de groupe v_g de paquets d'ondes, et quelle relation y a-t-il entre v_g et la vitesse de phase de ces ondes ?

2. Etalement du paquet d'ondes d'une particule libre.

- a. On considère une particule libre se déplaçant le long de l'axe x . Montrer que la dérivée temporelle de $\langle x^2 \rangle_t$ s'écrit :

$$\frac{d\langle x^2 \rangle_t}{dt} = A(t) \quad \text{avec} \quad A(t) = \frac{i\hbar}{m} \int x \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx .$$

- b. Calculer la dérivée temporelle de $A(t)$ et montrer que :

$$\frac{dA}{dt} = B(t) \quad \text{avec} \quad B(t) = \frac{2\hbar^2}{m^2} \int \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} dx .$$

- c. Montrer que $B(t)$ est constant.
- d. En posant :

$$v_1^2 = \frac{\hbar^2}{m^2} \int \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} dx$$

et $\xi_0 = A(0)$, montrer que :

$$\langle x^2 \rangle_t = \langle x^2 \rangle_0 + \xi_0 t + v_1^2 t^2 .$$

e. Montrer que (2.29) est satisfaite, avec :

$$\xi_1 = \frac{i\hbar}{m} \int x \left(\psi_0 \frac{\partial \psi_0^*}{\partial x} - \psi_0^* \frac{\partial \psi_0}{\partial x} \right) dx - 2x_0 v_0 ,$$

où $\psi_0 \equiv \psi(\mathbf{r}, 0)$. Le coefficient ξ_1 peut être interprété physiquement en utilisant les résultats du chapitre suivant comme étant la corrélation à l'instant 0 entre la position et la vitesse : $\xi_1/2 = \langle xv \rangle_0 - x_0 v_0$. On peut vérifier que la contrainte sur ξ_1 qui résulte de ce que $(\Delta x_t)^2 > 0$ est équivalente à la condition que $\Delta x_t \Delta p_t \geq \hbar/2$ à tout instant t .

3. Le paquet d'ondes gaussien. On considère le paquet d'ondes défini par :

$$\varphi(p) = (\pi\sigma^2\hbar^2)^{-1/4} \exp\left(-\frac{(p-p_0)^2}{2\sigma^2\hbar^2}\right) . \quad (2.45)$$

a. Pour $t = 0$, montrer que $\Delta x \Delta p = \hbar/2$.

b. Montrer que l'extension spatiale du paquet d'ondes à l'instant t est donnée par :

$$\Delta x^2(t) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sigma^2} + \frac{t^2 \sigma^2 \hbar^2}{m^2} \right) . \quad (2.46)$$

4. Taille et énergie caractéristiques dans un potentiel linéaire ou quadratique. En utilisant un argument semblable à celui du § 5.3, évaluer la taille et l'énergie caractéristiques de la fonction d'onde du niveau fondamental d'une particule de masse m placée dans (i) un potentiel harmonique à une dimension $V(x) = m\omega^2 x^2/2$; (ii) un potentiel linéaire à une dimension $V(x) = \alpha|x|$.

Chapitre 3

Grandeurs physiques et mesures

Toute pensée émet un Coup de Dés.

Stéphane Mallarmé

Il semble aller de soi que l'on acquiert de l'information sur un système en mesurant des grandeurs physiques. La question que nous posons dans ce chapitre est de savoir quelle information on acquiert lorsque l'on effectue une mesure en mécanique quantique.

Il y a plusieurs facettes à cette question apparemment simple :

1) Tout d'abord, supposons que nous connaissons l'état du système, c'est-à-dire sa fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$. Comment *prévoir* le résultat de mesure d'une grandeur physique donnée A , c'est-à-dire l'ensemble des issues et des probabilités correspondantes ? Grâce à l'interprétation probabiliste de la fonction d'onde, nous connaissons déjà la réponse pour ce qui concerne les mesures de position et d'impulsion, mais pas pour les autres grandeurs physiques.

2) Ensuite, supposons que nous fassions une expérience, par exemple pour prouver un fait expérimental ou une prévision théorique. A l'issue de la procédure expérimentale, le système sera dans un certain état, et nous désirons obtenir toute *l'information* possible sur cet état.

3) Un autre aspect se présente si l'on désire effectuer une expérience sur un état *donné* du système. L'expérience consistera en un processus où le système interagira avec une série de dispositifs, et nous allons observer, c'est-à-dire mesurer, son état final. Dans ce cas, nous souhaitons que l'état initial soit *préparé* expérimentalement de façon à posséder des propriétés bien définies.

En physique classique, ces trois aspects se réduisent au même problème simple, celui de déterminer la position et l'impulsion de la (ou des) particule(s). Toutes les grandeurs physiques sont complètement définies comme des fonctions de ces variables d'état.

En physique quantique, si l'évolution est parfaitement déterministe puisque l'équation de Schrödinger détermine complètement l'état $\psi(\mathbf{r}, t)$ d'un système à tout instant en fonction de son état initial $\psi(\mathbf{r}, t_0)$, il y a en revanche indéter-

minisme dans la mesure, contrairement à la situation classique. En général, le résultat de la mesure d'une grandeur donnée est aléatoire. Les considérations développées au chapitre précédent sur la position et l'impulsion le montrent, et restent valables pour toute grandeur. Seule peut être déterminée une loi de probabilité.

Nous nous préoccupons ici du cas particulier d'une particule ponctuelle, à laquelle s'applique la mécanique ondulatoire présentée au chapitre 2. Toutefois, tous les concepts que nous allons introduire ici seront repris au chapitre 5, où nous présenterons le cadre plus général du formalisme de l'espace de Hilbert. C'est pourquoi nous ne donnerons pas ici toutes les démonstrations. Certaines d'entre elles, de même que l'énoncé correct du postulat sur la mesure, seront plus simples lorsque nous aurons à disposition la structure algébrique du chapitre 5.

1 Une mesure en mécanique quantique

1.1 Le processus de mesure

Nous avons présenté au chapitre 2 les résultats possibles de mesures de position ou d'impulsion, et nous avons discuté la façon d'acquérir la connaissance maximale du système en mesurant ces deux quantités particulières $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$. Ces considérations restent valables pour toute grandeur physique, et nous les répétons d'abord comme point de départ.

Préparons $N \gg 1$ systèmes indépendamment dans le même état. Ils ont donc la même fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t_0)$ à l'instant t_0 de la mesure. Le résultat de la mesure d'une grandeur A n'est en général pas unique. Il y a un ensemble $\{a_i\}$ de modalités avec des probabilités p_i . L'ensemble $\{a_i\}$ peut être continu comme c'est le cas pour la position d'une particule. Il peut être discret, comme l'énergie d'un électron lié dans un atome. Dans le premier cas, on a affaire à une densité de probabilité $\mathcal{P}(a)$, dans le second à un ensemble de probabilités $\{p_i\}$. Les N mesures nous mènent à une valeur moyenne $\langle a \rangle$, un écart quadratique Δa , etc. avec, par exemple $\langle a \rangle = \int a \mathcal{P}(a) da$ ou $\langle a \rangle = \sum_i a_i p_i$.

Le résultat complet de la mesure expérimentale de A sur le système consiste à déterminer les modalités a_i et les probabilités correspondantes $\mathcal{P}(a)$ ou p_i . Par hypothèse, la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ contient toute l'information physique sur le système. Il incombe à la théorie d'établir les lois qui, pour chaque grandeur physique A , permettent d'extraire de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ l'ensemble des nombres $\{a_i, p_i\}$.

1.2 Faits expérimentaux

Dans l'élaboration du cadre général du processus de mesure, deux faits généraux nous seront utiles.

Issues et probabilités. Une observation expérimentale fondamentale est que les modalités a_i ne dépendent pas de l'état $\psi(\mathbf{r}, t)$ du système, mais

seulement de sa nature. Si l'on mesure l'énergie de liaison d'un électron dans un atome d'hydrogène, on trouve toujours une des valeurs de l'ensemble $\{-E_I/n^2, n = 1, 2, \dots\}$ avec $E_I \simeq 13,6$ eV, quel que soit l'état de cet électron. Il existe des états pour lesquels certaines modalités n'apparaissent pas, mais aucun état ne peut donner lieu à un résultat de mesure n'appartenant pas à cet ensemble. La nature du système (la masse de la particule et le potentiel $V(\mathbf{r})$) détermine les modalités $\{a_i\}$, alors que l'état $\psi(\mathbf{r}, t)$ du système détermine la loi de probabilité p_i .

Mesures répétitives. Considérons *un seul* système dans l'état $\psi(\mathbf{r}, t)$. Supposons qu'en mesurant la grandeur A à un instant t_1 , nous observions le résultat a_i . Si nous répétons cette mesure à un instant t_2 arbitrairement proche de t_1 , nous retrouvons toujours le *même* résultat a_i avec probabilité un. Par conséquent, immédiatement après une mesure ayant donné le résultat a_i , l'état du système a *changé*. Il a été transformé en un nouvel état tel que la mesure de A donne a_i avec une probabilité égale à un.

Ce changement brusque de l'état du système provient de l'hypothèse simplificatrice (chapitre 2, § 1.2) que l'appareil de mesure est décrit par la physique classique. Si nous voulions décrire quantiquement cet appareil, il faudrait considérer l'état global du système en interaction avec l'appareil de mesure, et le processus de mesure résulterait de l'évolution de cet état global.

Par conséquent, nous concluons que :

- Il doit exister des états particuliers, c'est-à-dire des fonctions d'onde $\psi(\mathbf{r})$, pour lesquels le résultat de la mesure de A est un nombre unique certain (probabilité 1).
- A chaque issue possible a_i de la première mesure correspond nécessairement un état $\psi_i(\mathbf{r})$ qui a la propriété de donner avec probabilité 1 le même résultat dans la seconde mesure.

1.3 Réinterprétation des mesures de position et d'impulsion

Revenons maintenant sur les mesures de position et d'impulsion vues précédemment. Nous allons réinterpréter les résultats que nous avons établis en montrant que l'on peut extraire les nombres, résultats de mesure de position et d'impulsion ($\langle \mathbf{r} \rangle$ et $\langle \mathbf{p} \rangle$ par exemple), à partir de la fonction d'onde elle-même.

Comme nous l'avons vu, la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ et sa transformée de Fourier $\varphi(\mathbf{p}, t)$ donnent les lois de probabilité de la position $\mathbf{r}$ et de l'impulsion $\mathbf{p}$. Les valeurs moyennes correspondantes sont notamment :

$$\langle \mathbf{r} \rangle_t = \int \mathbf{r} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r, \quad (3.1)$$

$$\langle \mathbf{p} \rangle_t = \int \mathbf{p} |\varphi(\mathbf{p}, t)|^2 d^3p. \quad (3.2)$$

Cependant, si nous connaissons les lois de probabilité de fonctions soit de

$\mathbf{r}$ soit de $\mathbf{p}$, nous ne possédons pas celles de grandeurs physiques qui sont fonctions à la fois de $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$ comme le moment cinétique $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$.

Il serait peu convaincant d'avoir recours pour chaque grandeur à une nouvelle opération du type de la transformation de Fourier. Il est souhaitable de pouvoir calculer cette expression, comme toutes celles du même type, *directement* à partir de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$, de la façon la plus simple possible. Pour ce qui concerne $\langle \mathbf{r} \rangle_t$, l'expression (3.1) convient parfaitement. Toutefois, l'expression de $\langle \mathbf{p} \rangle_t$ doit être transformée. En fait, nous l'avons déjà fait au chapitre précédent lorsque nous avons établi le résultat fondamental (voir (2.33)) :

$$\langle p_x \rangle_t = -i\hbar \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial x} \psi(\mathbf{r}, t) d^3r \quad . \quad (3.3)$$

Cette expression a la forme désirée, puisque l'on exprime *directement* $\langle p_x \rangle$ à partir de $\psi(\mathbf{r}, t)$. On transforme $\psi(\mathbf{r}, t)$ en une autre fonction par application de l'opérateur linéaire $-i\hbar\partial/\partial x$, puis on multiplie par le complexe conjugué de la fonction d'onde et on intègre sur tout l'espace, ce qui nous fournit le nombre voulu.

Regroupant trois relations analogues à (3.3) pour les composants p_x, p_y et p_z de l'impulsion $\mathbf{p}$, on obtient :

$$\langle \mathbf{p} \rangle_t = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar}{i} \nabla \psi(\mathbf{r}, t) d^3r \quad . \quad (3.4)$$

L'objet de la section suivante est de généraliser la structure de cette expression à toute quantité physique.

2 Grandeurs physiques et observables

2.1 Valeur moyenne d'une grandeur physique

En généralisant les résultats (3.1) et (3.4), nous introduisons le principe suivant :

Principe III :

A chaque grandeur physique A , on peut associer une *observable* $\hat{A}$, qui est un opérateur linéaire hermitien agissant dans l'espace des fonctions d'onde. Si l'état de la particule est décrit par la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$, la valeur moyenne $\langle a \rangle$ des résultats d'une mesure de la grandeur A à l'instant t est donnée par :

$$\langle a \rangle_t = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \left[\hat{A} \psi(\mathbf{r}, t) \right] d^3r \quad . \quad (3.5)$$

Remarques

- Un opérateur linéaire est une application de l'espace dans lui-même

$\psi(\mathbf{r}, t) \rightarrow \chi(\mathbf{r}, t) = \hat{A}\psi(\mathbf{r}, t)$. Un opérateur $\hat{A}$ est hermitien si :

$$\int [\hat{A}\psi_2]^* \psi_1 d^3r = \int \psi_2^* [\hat{A}\psi_1] d^3r \quad (3.6)$$

pour tout couple de fonctions ψ_1, ψ_2 . Cela garantit que la valeur moyenne (3.5) est un nombre réel.

- Si l'observable $\hat{A}$ est associée à la grandeur A , l'opérateur $\hat{A}^2$ sera associé au carré de la grandeur A . En conséquence, on peut également utiliser (3.5) pour calculer la valeur moyenne $\langle a^2 \rangle_t$ et l'écart quadratique Δa_t des résultats :

$$\Delta a_t^2 = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) [\hat{A}^2 \psi(\mathbf{r}, t)] d^3r - \langle a \rangle_t^2 \quad (3.7)$$

2.2 Observables position et impulsion

Pour ce qui concerne la grandeur position $\mathbf{r}$, le principe ci-dessus consiste en une simple réécriture de la formule (3.1) sous la forme :

$$\langle \mathbf{r} \rangle_t = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) [\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}, t)] d^3r \quad (3.8)$$

L'opérateur $\hat{\mathbf{r}}$ associé à la position est simplement la multiplication par $\mathbf{r}$ de la fonction d'onde (il s'agit bien sûr d'un ensemble de trois grandeurs : x, y et z). Pour l'observable impulsion $\hat{\mathbf{p}}$, l'inspection du résultat (3.4) nous donne l'expression fondamentale :

$$\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla \quad (3.9)$$

2.3 Autres observables : principe de correspondance

Dans ce chapitre, nous ne considérons que des grandeurs ayant un analogue classique et qui sont par conséquent, en mécanique classique, des fonctions de $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$. Pour ces observables, le *principe de correspondance* consiste à choisir comme opérateur la même fonction des opérateurs $\hat{\mathbf{r}}$ et $\hat{\mathbf{p}}$ que celle donnée par la mécanique classique. Cela mène au tableau 3.1.

L'opérateur $\hat{H}$ associé à l'énergie totale est nommé *hamiltonien* du système. En mécanique quantique non relativiste, *le temps* n'est pas une observable, mais un paramètre dont dépend l'état du système. Autrement dit, on dispose d'une horloge, extérieure au système, et on effectue, à certains instants mesurés par cette horloge, des observations avec des appareils de mesure macroscopiques.

2.4 Commutation des observables

Nous remarquons une propriété importante des observables position et impulsion : *ces opérateurs ne commutent pas*. Par exemple, $\hat{x}\hat{p}_x$ et $\hat{p}_x\hat{x}$ ne

Quantité physique A	Observable $\hat{A}$
Position $x, y, z, \mathbf{r}$	Multiplication par $x, y, z, \mathbf{r}$
Impulsion p_x, p_y, p_z $\mathbf{p}$	$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, p_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$ $\mathbf{\hat{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla$
Energie cinétique $E_c = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$	$\hat{E}_c = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$
Energie potentielle $V(\mathbf{r})$	Multiplication par $V(\mathbf{r})$
Energie totale $E = E_c + V(\mathbf{r})$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r})$
Moment cinétique $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$	$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \mathbf{r} \times \nabla$

TAB. 3.1: Observables déduites des quantités physiques usuelles par application du principe de correspondance.

sont pas égaux. En effet :

$$\begin{aligned}\hat{x}\hat{p}_x\psi &= \hat{x}[\hat{p}_x\psi] = -i\hbar x \frac{\partial\psi}{\partial x}, \\ \hat{p}_x\hat{x}\psi &= \hat{p}_x[\hat{x}\psi] = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = \hat{x}\hat{p}_x\psi - i\hbar\psi.\end{aligned}$$

On obtient, en notant $[\hat{x}, \hat{p}_x]$ le commutateur des deux opérateurs :

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] \equiv \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar\hat{I},$$

où $\hat{I}$ est l'opérateur identité. Par contre, il est clair que $\hat{x}$ et $\hat{p}_y$ commutent. On a de façon générale, en désignant par $\hat{x}_i$ et $\hat{p}_i$, $i = 1, 2, 3$ les composantes de $\hat{\mathbf{r}}$ et $\hat{\mathbf{p}}$:

$$[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0 \quad [\hat{x}_j, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{jk}, \quad (3.10)$$

où nous omettons d'écrire l'opérateur identité $\hat{I}$ pour simplifier.

La correspondance entre grandeurs physiques et opérateurs, sur laquelle nous reviendrons, est simple lorsque la grandeur est une fonction soit de $\hat{\mathbf{r}}$, soit de $\hat{\mathbf{p}}$. Lorsque la grandeur est fonction à la fois de $\hat{\mathbf{r}}$ et de $\hat{\mathbf{p}}$, il faut prendre quelques précautions car un produit d'opérateurs dépend en général de l'ordre des facteurs. Cela ne se produit pas pour l'opérateur moment cinétique $\hat{\mathbf{L}}$ ci-dessus car, par exemple, $\hat{x}\hat{p}_y = (\hbar/i)x(\partial/\partial y)$ est égal à $\hat{p}_y\hat{x} = (\hbar/i)(\partial/\partial y)x$. Par contre, si nous considérons la grandeur classique $x p_x$, les deux opérateurs $\hat{x}\hat{p}_x$ et $\hat{p}_x\hat{x}$ ne sont pas les mêmes. Dans les cas simples, on obtient le résultat

correct en symétrisant la grandeur ; dans le cas ci-dessus l'opérateur correspondant à $x p_x$, est $(\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x\hat{x})/2$. Nous reviendrons sur la forme générale du principe de correspondance au chapitre 15, § 3.

3 Résultats possibles d'une mesure

3.1 Fonctions propres et valeurs propres d'une observable

Soit une observable $\hat{A}$. On dit que $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ est une fonction propre de cet opérateur, et a_α la valeur propre correspondante, si ψ_α n'est pas identiquement nulle et si la relation suivante est satisfaite :

$$\hat{A}\psi_\alpha(\mathbf{r}) = a_\alpha\psi_\alpha(\mathbf{r}) \quad . \quad (3.11)$$

On voit par exemple que les fonctions propres de l'opérateur impulsion $-i\hbar\nabla$ sont des ondes planes $\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{r}/\hbar}$. La valeur propre correspondant à $\psi_{\mathbf{p}_0}$ est $\mathbf{p}_0$. On notera que les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont réelles. En effet si l'on multiplie (3.11) par $\psi_\alpha^*(\mathbf{r})$ et si l'on intègre sur $\mathbf{r}$, on obtient :

$$a_\alpha = \frac{\int \psi_\alpha^*(\mathbf{r}) [\hat{A}\psi_\alpha(\mathbf{r})] d^3r}{\int |\psi_\alpha(\mathbf{r})|^2 d^3r} \quad \text{qui est réel.} \quad (3.12)$$

Le théorème suivant joue un rôle important dans toute la suite.

La mesure à l'instant t de la grandeur physique A donne le résultat a avec certitude (c'est-à-dire avec probabilité 1) si et seulement si la fonction d'onde de la particule à l'instant t est une fonction propre $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ de l'observable $\hat{A}$. Le résultat a est alors la valeur propre a_α associée à $\psi_\alpha(\mathbf{r})$.

La proposition directe est évidente. Si ψ est fonction propre de $\hat{A}$ avec la valeur propre a_α , de façon évidente la valeur moyenne $\langle a \rangle$ donnée en (3.5) vaut a_α (nous supposons que ψ est normalisée : $\int |\psi|^2 d^3r = 1$). On voit également que ψ est fonction propre de $\hat{A}^2$ avec valeur propre a_α^2 . Par conséquent la variance Δa^2 (3.7) s'annule. La dispersion des résultats est nulle, en d'autres termes on est certain de trouver le résultat a_α dans la mesure de la grandeur A sur un système préparé dans l'état ψ_α . La réciproque est un peu plus compliquée à écrire avec des fonctions d'onde. Nous l'établirons au chapitre 5 dans le formalisme de l'espace de Hilbert.

3.2 Résultats d'une mesure et réduction du paquet d'ondes

Nous avons déjà fait la remarque en § 1.2 qu'après une mesure de A ayant donné le résultat a_α , une mesure immédiatement ultérieure doit donner le même résultat avec probabilité 1. Cette condition de cohérence de la théorie, associée au théorème précédent, entraîne le résultat fondamental suivant :

L'issue a_α d'une mesure de la grandeur physique A est nécessairement une des valeurs propres de $\hat{A}$, et l'état du système après cette mesure est nécessairement

une fonction propre de $\hat{A}$ correspondant à la valeur propre a_α .

Nous pouvons donc énoncer (de façon délibérément vague) le principe suivant :

Principe IV :

Après avoir fait une mesure sur un système, l'état de ce système juste après la mesure est en général différent de l'état $\psi(\mathbf{r})$ juste avant la mesure.

En conséquence, une mesure est destructive en ce sens que l'état du système est modifié de façon irréversible par l'acte de mesure. Il se transforme « instantanément » de $\psi(\mathbf{r}, t)$ en $\psi_\alpha(\mathbf{r})$. Cet aspect du processus de mesure est appelé la *réduction du paquet d'ondes*.

Probabilités. Jusqu'ici, nous n'avons considéré que la valeur moyenne $\langle a \rangle$ des résultats de mesure (équation 3.5). Cette quantité peut également s'écrire :

$$\langle a \rangle = \sum_{\alpha} p_{\alpha} a_{\alpha} , \quad (3.13)$$

où les a_α sont les issues possibles de la mesure (c'est-à-dire les valeurs propres de $\hat{A}$) et p_α est la probabilité de trouver le résultat a_α ($\sum_{\alpha} p_{\alpha} = 1$). Grâce au théorème spectral de Riesz, nous montrerons au chapitre 5 que la probabilité p_α est donnée par :

$$p_{\alpha} = \left| \int \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) d^3r \right|^2 / \int |\psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 d^3r \quad (3.14)$$

si la valeur propre α est non-dégénérée, c'est-à-dire qu'il ne lui correspond qu'une seule fonction propre à un facteur multiplicatif près. Dans le cas d'une valeur propre dégénérée, l'expression de p_α est un peu plus compliquée ; elle sera donnée au chapitre 5.

3.3 Mesures individuelles et mesures multiples

Puisque l'état du système est en général changé par la mesure, une mesure individuelle sur un seul système ne peut apporter aucune information détaillée sur l'état du système $\psi(\mathbf{r}, t)$ avant la mesure. On obtient, dans la mesure, un seul nombre, l'indication a_α d'un compteur. Une telle mesure individuelle ne donne de l'information que sur l'état du système après la mesure ; on sait que l'état après mesure est une fonction propre ψ_α . Ce processus peut être considéré comme un moyen de *préparer* le système dans un état bien défini, avec des caractéristiques physiques connues, ou encore comme un filtrage des valeurs possibles de A .

Si l'on désire obtenir des informations sur la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ avant la mesure, il est nécessaire d'effectuer des mesures multiples, c'est-à-dire de faire la même mesure sur un grand nombre N de systèmes tous préparés

dans l'état $\psi(\mathbf{r}, t)$. On peut ainsi déterminer les modalités a_α et leur loi de probabilité.

3.4 Lien avec les relations d'incertitude de Heisenberg

Considérons à nouveau une mesure de position sur une particule libre. Supposons que la mesure donne le résultat x avec une précision δx déterminée par l'appareil de mesure. Nous pouvons alors affirmer que la position de la particule est x à δx près. Cela signifie que la fonction d'onde immédiatement après la mesure est localisée dans un voisinage δx du point x . Il se peut que cette nouvelle fonction d'onde soit très différente de la fonction d'onde avant mesure. Si, par exemple, δx est très petit devant l'extension spatiale Δx de la fonction d'onde initiale, la mesure va transformer la fonction d'onde en une autre pour laquelle la dispersion en impulsion Δp est plus grande qu'elle n'était initialement.

Certaines confusions sont d'abord apparues dans l'interprétation des relations d'incertitude. Heisenberg a initialement présenté ses relations sous la forme : « Si je mesure la position de la particule avec la précision Δx , je dois modifier d'une façon aléatoire son impulsion d'une quantité $\Delta p \sim h/\Delta x$ et, par conséquent, je ne connais pas cette dernière avec une précision meilleure que $h/\Delta x$ ». Il est vrai qu'en mesurant la position de la particule, on modifie son impulsion. Néanmoins la relation $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$ est une propriété intrinsèque des systèmes quantiques : il ne faut pas la confondre avec la réduction du paquet d'onde qui provient de l'acte de mesure.

3.5 Mesure et cohérence de la mécanique quantique

Pour conclure cette section, notons que le problème de la mesure est encore un sujet de controverse sur les fondements de la mécanique quantique. Nous donnerons davantage de détails sur cette question au chapitre 5 lorsque le formalisme pourra être appliqué à des systèmes plus complexes que celui d'une particule ponctuelle en mouvement dans l'espace. Notons dès maintenant une des difficultés principales de l'approche que nous avons présentée. Nous avons fait référence à un appareil de mesure classique dont la description ne nécessite pas la mécanique quantique. Cela nous a permis de faire certaines affirmations sur la répétitivité d'une mesure, qui mène à la réduction du paquet d'ondes.

On voit que la situation est paradoxale du point de vue épistémologique. D'une part la théorie quantique doit contenir la physique classique comme cas limite, mais elle fait appel à des appareils classiques pour définir ses fondements. Cette théorie est donc partiellement fondée sur un de ses propres cas limites.

4 Fonctions propres de l'énergie et états stationnaires

Dans tout système quantique, l'observable énergie, ou hamiltonien, joue un rôle privilégié. Remarquons d'abord qu'à l'aide de l'hamiltonien $\hat{H}$:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) , \quad (3.15)$$

on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) \quad . \quad (3.16)$$

Cette forme sera étendue à tout système quantique. Il est remarquable que l'observable énergie « gouverne » l'évolution dans le temps d'un système. De fait, c'est aussi un résultat de la mécanique analytique comme on le verra au chapitre 15.

4.1 Systèmes isolés ; états stationnaires

Supposons le système isolé, c'est-à-dire que le potentiel, donc l'hamiltonien, ne dépend pas explicitement du temps (ce ne serait pas le cas d'une particule chargée soumise à un champ électrique oscillant). Considérons les fonctions propres de l'hamiltonien, définies par l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{H} \psi_\alpha(\mathbf{r}) = E_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}) , \quad (3.17)$$

où les E_α sont les valeurs propres, qui sont réelles en vertu de (3.12).

Ces fonctions d'onde particulières correspondent à des états du système qui ont une énergie bien définie E_α . Avec ces fonctions propres, on obtient des solutions de l'équation de Schrödinger (3.16) en faisant le choix :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_\alpha(\mathbf{r}) e^{-iE_\alpha t/\hbar} \quad . \quad (3.18)$$

Leur dépendance dans le temps est périodique, de pulsation $\omega = E_\alpha/\hbar$. Ces états sont appelés *états stationnaires*. En effet :

- La probabilité de présence est indépendante du temps :

$$|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi_\alpha(\mathbf{r})|^2 \quad .$$

- La valeur moyenne de toute observable $\hat{A}$ ne dépendant pas explicitement du temps est également constante dans le temps :

$$\langle a \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \left[\hat{A} \psi(\mathbf{r}, t) \right] d^3r = \int \psi_\alpha^*(\mathbf{r}) \left[\hat{A} \psi_\alpha(\mathbf{r}) \right] d^3r \quad . \quad (3.19)$$

Nous voyons apparaître une propriété remarquable. Un état d'énergie bien définie « n'est pas en mouvement ». Tant sa probabilité de présence en un point que la valeur moyenne de sa position sont indépendantes du temps !

Pour qu'un état évolue au cours du temps, il doit être une *superposition* d'états stationnaires d'énergie différente. On vérifiera par exemple que dans la superposition $\psi(\mathbf{r}, t) = \lambda \psi_1(\mathbf{r}) e^{-iE_1 t/\hbar} + \mu \psi_2(\mathbf{r}) e^{-iE_2 t/\hbar}$, le terme croisé proportionnel à $\psi_2^* \psi_1$ dans $|\psi|^2$ dépend du temps. Pour un tel état, on trouve que $\Delta E \neq 0$, c'est-à-dire que l'énergie n'est pas bien définie. Nous démontrerons plus tard que si τ est un temps caractéristique d'évolution d'un système et si ΔE est l'écart quadratique sur l'énergie du système, alors :

$$\Delta E \tau \geq \hbar/2 ,$$

qu'on appelle la relation d'incertitude temps-énergie. Dans la limite des états stationnaires, on obtient $\Delta E = 0$ et $\tau = \infty$.

4.2 États propres de l'énergie et évolution dans le temps

En explicitant l'hamiltonien, l'équation aux valeurs propres (3.17) devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_\alpha(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \psi_\alpha(\mathbf{r}) = E_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}) , \quad (3.20)$$

qui est une équation aux dérivées partielles dans la seule variable $\mathbf{r}$, et qu'on appelle *équation de Schrödinger indépendante du temps*. Ses solutions définissent l'ensemble $\{E_\alpha, \psi_\alpha(\mathbf{r})\}$ des valeurs propres et des fonctions propres de l'énergie. Les nombres E_α sont les *niveaux d'énergie* du système.

Considérons maintenant une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ définie à $t = 0$ comme superposition d'états stationnaires :

$$\psi(\mathbf{r}, t = 0) = \sum_{\alpha} C_{\alpha} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) . \quad (3.21)$$

En raison de la linéarité de l'équation de Schrödinger, l'évolution dans le temps de cette fonction d'onde s'écrit immédiatement sans avoir à résoudre d'équation :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} C_{\alpha} e^{-iE_{\alpha} t/\hbar} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) . \quad (3.22)$$

Nous verrons au chapitre 5 qu'en raison du théorème spectral de Riesz, toute fonction d'onde connue à $t = 0$ peut se développer suivant (3.21), avec :

$$C_{\alpha} = \int \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, 0) d^3 r , \quad (3.23)$$

où les fonctions ψ_{α} sont normalisées. Par conséquent, l'évolution dans le temps de toute fonction d'onde pour un système isolé est immédiatement connue si l'on connaît les solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger. La résolution d'un problème de mécanique quantique pour un système isolé passe donc par la détermination des fonctions propres et valeurs propres de l'énergie. L'évolution dans le temps de tout état en découle immédiatement.

5 Courant de probabilité

Soit $\rho(\mathbf{r}, t)$ la densité de probabilité de présence de la particule au point $\mathbf{r}$:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) \quad \text{avec} \quad \int \rho(\mathbf{r}, t) d^3r = 1 \quad . \quad (3.24)$$

Calculons son évolution temporelle en utilisant l'équation de Schrödinger (2.36) et sa complexe conjuguée :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) &= \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \\ &= \frac{1}{i\hbar} \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(\mathbf{r}) \psi \right) - \frac{1}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi^* + V(\mathbf{r}) \psi^* \right) \psi \\ &= \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*) \quad . \end{aligned} \quad (3.25)$$

Introduisons le vecteur *densité de courant de probabilité*, ou courant de probabilité, $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad . \quad (3.26)$$

qui s'écrit également :

$$\mathbf{J} = \frac{1}{m} \mathcal{R}e(\psi^* \frac{\hbar}{i} \nabla \psi) = \mathcal{R}e(\psi^* \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} \psi) \quad , \quad (3.27)$$

où $\hat{\mathbf{p}}/m$ est l'observable vitesse $\hat{\mathbf{v}}$. Un calcul simple donne :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad . \quad (3.28)$$

Cette équation, formellement identique à l'équation de conservation dans l'écoulement d'un fluide, exprime sous forme *locale* la conservation de la probabilité. Considérons une surface fermée S délimitant un volume V . On a :

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho(\mathbf{r}, t) d^3r = - \int_S \mathbf{J} \cdot d\mathbf{S} \quad . \quad (3.29)$$

Le membre de gauche donne la variation de la probabilité de trouver la particule dans le volume V , ou encore le bilan entre la probabilité sortant et entrant à travers S . L'égalité (3.29) exprime que ce bilan est donné par le flux de $\mathbf{J}$ à travers la surface S .

Pour un état stationnaire, qui décrit une distribution de probabilité constante, ρ ne dépend pas du temps et l'on obtient :

$$\text{Etat stationnaire : } \begin{cases} 2 \text{ ou } 3 \text{ dimensions : } & \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad , \\ 1 \text{ dimension : } & \frac{dJ}{dx} = 0 \quad \Rightarrow J = \text{Constante} \quad . \end{cases} \quad (3.30)$$

Dans le cas particulier des ondes de de Broglie $\psi_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$, le courant de probabilité est :

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} |\psi_0|^2 . \quad (3.31)$$

6 Franchissement de barrières de potentiel

Dans cette dernière partie, nous considérons, à titre d'exemple, quelques cas de mouvement de particules dans des potentiels à une dimension $V(x)$ formés de marches successives. La résolution de l'équation de Schrödinger est la même que dans un problème de physique ondulatoire classique.

Nous nous intéressons à la propagation d'ondes planes dans ces potentiels. Dans des régions où le potentiel est constant et où l'énergie cinétique est positive, les états propres de l'hamiltonien se présentent soit comme une onde plane e^{ikx} , soit comme la superposition de deux ondes planes $e^{\pm ikx}$. Une fois ces états propres connus, on peut interpréter les résultats de deux façons équivalentes, qui mènent à des conclusions identiques :

1. On peut considérer qu'une onde plane représente un flux ininterrompu de particules. On calcule alors les coefficients de réflexion et de transmission à partir des rapports de ces flux.
2. Après avoir fait le calcul pour une onde plane quelconque, on peut, par superposition, fabriquer un paquet d'ondes dont on étudie l'évolution.

Dans ce qui suit, nous considérerons la première interprétation, mais il est utile de garder en tête la seconde, ne serait-ce que pour acquérir une intuition de la physique des paquets d'ondes.

6.1 Etats propres de l'hamiltonien

Plaçons-nous dans une région de l'espace où le potentiel est constant ($V(x) = V$) ; l'équation de Schrödinger indépendante du temps a la forme simple :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) + (V - E) \psi(x) = 0 . \quad (3.32)$$

Pour simplifier, nous omettons ici l'indice α dans la fonction $\psi_\alpha(x)$ et dans l'énergie E_α (voir (3.20)). Cette équation s'intègre immédiatement :

$$\psi(x) = \xi_+ e^{ipx/\hbar} + \xi_- e^{-ipx/\hbar} , \quad (3.33)$$

où les $\xi_\pm$ sont des constantes et p est relié à E par la relation :

$$p^2/2m = E - V . \quad (3.34)$$

On remarque que :

1. Si $E - V > 0$, p est réel et la fonction d'onde se présente sous forme d'une superposition d'ondes planes monochromatiques se dirigeant vers la droite ou vers la gauche :

$$\psi(x, t) = \xi_+ e^{i(px - Et)/\hbar} + \xi_- e^{-i(px + Et)/\hbar} . \quad (3.35)$$

La particule se propage librement dans cette région, p est le module de son impulsion, et $p^2/2m$ est son énergie cinétique.

2. Si $E - V < 0$, la quantité $p^2/2m$ est négative et la fonction d'onde (3.33) est une somme d'exponentielles réelles. Classiquement, la particule ne peut pas pénétrer dans une région où son énergie totale est inférieure à l'énergie potentielle. Quantiquement, comme nous allons le voir, si une particule ne peut pas se propager librement dans une telle région, elle y a néanmoins une probabilité de présence non nulle.

6.2 Conditions aux limites dans le cas d'un potentiel discontinu

Pour faciliter les calculs, au cours de ce chapitre et des chapitres suivants, nous substituerons au potentiel réel des formes simplifiées qui comportent soit des discontinuités, soit des valeurs infinies. On doit alors imposer à la fonction et à sa dérivée des conditions de continuité, qui sont des conséquences directes de l'équation différentielle (3.32).

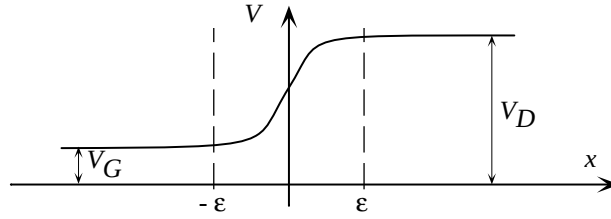


FIG. 3.1: Variation rapide du potentiel au voisinage de $x = 0$.

Soit un potentiel $V(x)$ qui subit au voisinage de $x = 0$ une variation rapide (figure 3.1). En intégrant l'équation différentielle (3.32) de $x = -\epsilon$ à $x = +\epsilon$, on trouve :

$$\psi'(+\epsilon) - \psi'(-\epsilon) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} (V(x) - E) \psi(x) dx .$$

Lorsque l'intervalle 2ϵ sur lequel le potentiel varie de V_G à V_D tend vers 0, l'intégrale tend vers zéro. La dérivée ψ' de la fonction d'onde est donc continue, ainsi, bien entendu, que la fonction d'onde elle-même.

Cette propriété se démontre rigoureusement en théorie des distributions : si ψ était discontinue en $x = 0$, on pourrait l'écrire sous la forme $\psi(x) =$

$\phi(x) + b\theta(x)$, où $\phi(x)$ est continue, θ est la fonction de Heaviside et b la discontinuité de ψ . Donc ψ' contiendrait un terme $b\delta(x)$ et ψ'' un terme $b\delta'(x)$. Or, l'équation $\psi'' = 2m(V-E)\psi/\hbar^2$ imposerait immédiatement $b = 0$ (aucun terme dans le membre de droite ne comprenant $b\delta'(x)$). ψ doit donc être continue, et il en va de même pour ψ' .

Cela est valable pour un saut de potentiel fini. Nous étudierons par la suite des discontinuités de potentiel (saut infini, fonction δ) pour lesquelles la fonction d'onde seule est continue.

6.3 Réflexion sur une marche de potentiel

Considérons le potentiel de la figure 3.2 : $V = 0$ pour $x < 0$, $V = V_0 > 0$ pour $x \geq 0$. Classiquement, on doit considérer deux cas : a) si la particule venant de la gauche a une énergie supérieure à V_0 , elle poursuit son chemin vers la droite, b) si son énergie est inférieure à V_0 , la particule rebondit vers la gauche.

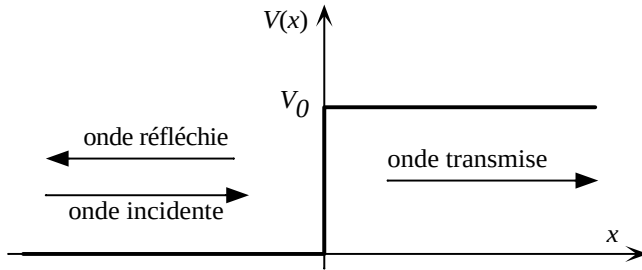


FIG. 3.2: Marche de potentiel.

Dans le problème quantique, considérons une solution de la forme (3.18), c'est-à-dire :

$$\psi(x, t) = \psi(x) \exp(-iEt/\hbar) ,$$

où E est l'énergie, et posons :

$$k = \sqrt{2mE}/\hbar . \quad (3.36)$$

De même qu'en physique classique, on doit considérer deux cas :

Cas 1 : $E < V_0$. Posons :

$$\kappa' = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar . \quad (3.37)$$

La forme générale de la solution de l'équation différentielle (3.32) est, à un facteur multiplicatif près,

$$x < 0 : \psi(x) = e^{ikx} + \xi e^{-ikx} ; \quad x > 0 : \psi(x) = \beta e^{-\kappa'x} . \quad (3.38)$$

Pour $x > 0$, nous n'avons gardé que l'exponentielle décroissante pour des raisons de normalisabilité (il n'est pas possible de normaliser une superposition de fonctions croissant exponentiellement à l'infini). Pour $x < 0$, nous avons normalisé à 1 le terme e^{ikx} qui représente l'onde plane incidente, progressive vers la droite. Les conditions de continuité de ψ et ψ' nous donnent :

$$1 + \xi = \beta \quad , \quad ik(1 - \xi) = -\kappa'\beta \quad , \quad (3.39)$$

dont nous déduisons :

$$\xi = \frac{k - i\kappa'}{k + i\kappa'} \quad . \quad (3.40)$$

On note en particulier que $|\xi|^2 = 1$, ce qui signifie que l'onde réfléchie a même intensité que l'onde incidente : il y a réflexion *totale* de l'onde, ce qui est à rapprocher du résultat classique. On notera cependant que la fonction d'onde est non nulle à l'intérieur de la marche de potentiel : elle y est exponentiellement décroissante et la distance de pénétration moyenne est proportionnelle à $\hbar/\sqrt{2m(V_0 - E)}$, ce que l'on rapprochera de l'effet de peau en électromagnétisme. Cette distance de pénétration s'annule dans les trois limites : $\hbar \rightarrow 0$, $m \rightarrow \infty$, $V_0 - E \rightarrow \infty$, ce qui est conforme à notre attente dans la limite classique.

Cas 2 : $E > V_0$. Posons :

$$k' = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar \quad . \quad (3.41)$$

La solution générale de (3.32) s'écrit :

$$x < 0 \quad : \quad \psi(x) = \xi_+ e^{ikx} + \xi_- e^{-ikx} \quad , \quad (3.42)$$

$$x > 0 \quad : \quad \psi(x) = \beta_+ e^{ik'x} + \beta_- e^{-ik'x} \quad . \quad (3.43)$$

La continuité de ψ et ψ' en $x = 0$ donne deux relations entre les quatre coefficients $\xi_{\pm}, \beta_{\pm}$:

$$\xi_+ + \xi_- = \beta_+ + \beta_- \quad , \quad k(\xi_+ - \xi_-) = k'(\beta_+ - \beta_-) \quad , \quad (3.44)$$

ce qui permet d'exprimer deux des coefficients, comme ξ_- et β_+ , en fonction des deux autres ξ_+ et β_- . Comme l'interprétation de la fonction d'onde reste la même si on la multiplie par une constante (on ne peut de toute façon pas la normaliser), on peut poser un des coefficients égal à 1, comme nous l'avons fait en (3.38). Il nous reste un coefficient arbitraire, ce qui illustre le principe de superposition. En effet, deux cas peuvent se présenter pour $E > V_0$: (i) on peut envoyer une particule de la gauche (e^{ikx}) et obtenir une onde réfléchie (e^{-ikx}) et une onde transmise ($e^{ik'x}$), auquel cas $\beta_- = 0$; (ii) on peut, à l'inverse, envoyer une particule de la droite ($e^{-ik'x}$) et voir une onde réfléchie ($e^{ik'x}$) et une onde transmise (e^{-ikx}), auquel cas $\xi_+ = 0$. La solution générale de (3.32) est une superposition linéaire arbitraire de ces deux solutions particulières. Considérons la situation (i) et posons $\xi_+ = 1$, $\beta_- = 0$

de façon que l'amplitude de l'onde incidente de la gauche soit normalisée à 1, et qu'à droite il n'y ait qu'une onde transmise. On obtient :

$$\xi_- = \frac{k - k'}{k + k'} \quad , \quad \beta_+ = \frac{2k}{k + k'} . \quad (3.45)$$

On remarque que le coefficient de réflexion $|\xi_-|^2$ n'est jamais nul. Cela est contraire à la mécanique classique où la particule passe toujours à droite si son énergie est supérieure à V_0 ; quantiquement il y a une probabilité $|\xi_-|^2$ que la particule soit réfléchie.

Pour interpréter physiquement le résultat (3.45), calculons les courants de probabilité J_i , J_r et J_t associés respectivement aux ondes incidente e^{ikx} , réfléchie $\xi_- e^{-ikx}$, et transmise $\beta_+ e^{ik'x}$. On obtient :

$$J_i = \frac{\hbar k}{m} \quad J_r = -\frac{\hbar k}{m} |\xi_-|^2 \quad J_t = \frac{\hbar k'}{m} |\beta_+|^2 . \quad (3.46)$$

On vérifie en utilisant (3.45) que $J_i = |J_r| + J_t$, ce qui signifie que le courant est conservé, comme on s'y attend dans un état stationnaire unidimensionnel (cf. (3.30)). On définit ainsi des coefficients de réflexion R et de transmission T pour la barrière :

$$R = \frac{|J_r|}{J_i} = |\xi_-|^2 \quad T = \frac{J_t}{J_i} = |\beta_+|^2 \frac{k'}{k} , \quad (3.47)$$

avec $R + T = 1$.

On pourra s'étonner de ce que le coefficient de réflexion $|\xi_-|^2$ ne s'annule pas dans la limite classique $\hbar \rightarrow 0$. Cela est dû au choix de notre potentiel abrupt en marche d'escalier, qui correspond à une force infinie ($-V_0 \delta(x)$) en $x = 0$. Pour des potentiels plus lentement variables, donc plus réalistes, on retrouve bien le passage à droite pour $E > V_0$ et $\hbar \rightarrow 0$. Par exemple, pour un potentiel $V(x) = V_0/(1 + e^{-\alpha x})$, qui devient carré pour $\alpha \rightarrow +\infty$, le coefficient de réflexion est proportionnel à $R \sim \exp(-4\pi\sqrt{2mE}/(\alpha\hbar))$, qui s'annule bien pour α fini lorsque $\hbar \rightarrow 0$, mais garde une valeur constante si l'on prend d'abord la limite $\alpha \rightarrow +\infty$ (voir Landau et Lifshitz, Mécanique Quantique, chap. 3, § 25).

6.4 Traversée d'une barrière de potentiel, effet tunnel

Tournons-nous maintenant vers un effet véritablement quantique. Considérons la barrière de potentiel représentée sur la figure 3.3, et supposons que l'énergie du faisceau incident soit *inférieure* à V_0 . Si $E < V_0$, on sait que classiquement la particule ne franchit pas cette barrière de potentiel. Examinons le résultat quantique. Posons encore $\kappa' = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$. On cherche une solution de (3.32) de la forme :

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + \xi e^{-ikx} & x < 0 \\ \gamma e^{-\kappa'x} + \delta e^{\kappa'x} & 0 \leq x \leq a \\ \beta e^{ikx} & a < x \end{cases} . \quad (3.48)$$

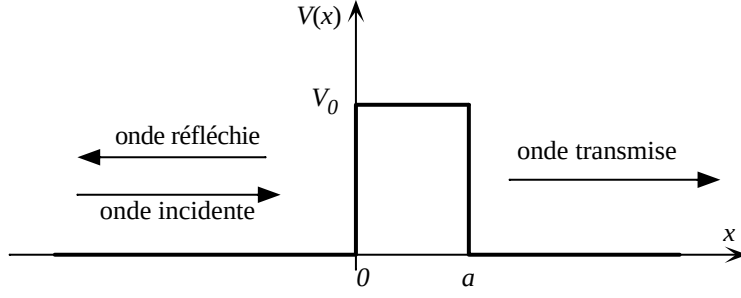


FIG. 3.3: Barrière de potentiel.

Comme précédemment, nous considérons le cas d'une onde venant de la gauche. Les conditions de continuité pour ψ et ψ' donnent :

$$\begin{cases} 1 + \xi = \gamma + \delta \\ ik(1 - \xi) = \kappa'(\delta - \gamma) \end{cases} \quad \begin{cases} \gamma e^{-\kappa'a} + \delta e^{\kappa'a} = \beta e^{ika} \\ \kappa'(\delta e^{\kappa'a} - \gamma e^{-\kappa'a}) = ik\beta e^{ika} \end{cases} \quad (3.49)$$

De cela, on déduit :

$$\beta = \frac{4i k \kappa' e^{-ika}}{(k + i\kappa')^2 e^{\kappa'a} - (k - i\kappa')^2 e^{-\kappa'a}} \quad (3.50)$$

Dans le cas où $\kappa'a \gg 1$, qui nous intéressera, on a simplement :

$$|\beta|^2 \simeq \frac{16 k^2 k'^2}{(k^2 + k'^2)^2} e^{-2\kappa'a} \quad (3.51)$$

La probabilité $|\beta|^2$ que la particule traverse la barrière est non nulle ! Cet effet, inconnu en physique classique, est appelé *effet tunnel*. On note que cette probabilité tend *exponentiellement* vers zéro dans les limites suivantes : a) $\hbar \rightarrow 0$, $m \rightarrow \infty$: limite classique ; b) $(V_0 - E) \rightarrow \infty$: barrière très haute ; c) $a \rightarrow \infty$: barrière très étendue.

L'effet tunnel joue un rôle fondamental en physique. Il est par exemple responsable de la désintégration α des noyaux lourds qui, classiquement, devraient être stables, de la fission, de la fusion thermonucléaire, de la catalyse, de la liaison chimique, etc. Deux applications spectaculaires de l'effet tunnel ont été couronnées par le prix Nobel dans les dernières décennies. En 1973, B. Josephson a obtenu le prix pour la découverte de la jonction qui couple de façon cohérente deux fonctions d'onde macroscopiques dans des matériaux supraconducteurs séparés par une fine paroi isolante. En 1985, le prix fut attribué à G. Binnig and H. Rohrer, inventeurs du microscope à effet tunnel. Dans cet appareil, on déplace une pointe très fine près de la surface d'un échantillon conducteur. Les électrons peuvent passer par effet tunnel de la

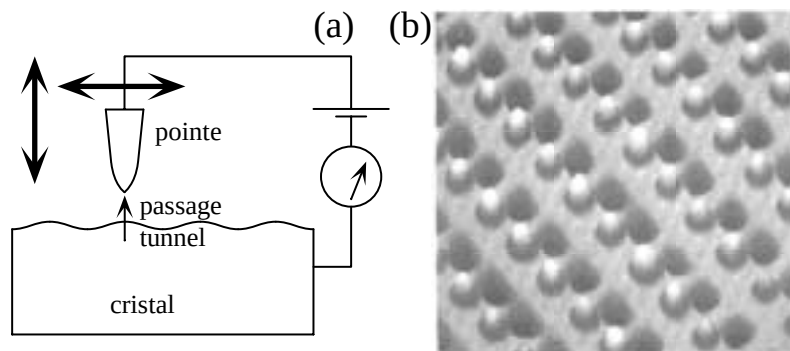


FIG. 3.4: (a) Principe d'un microscope à effet tunnel. On déplace une pointe fine au voisinage d'un cristal à l'aide de transducteurs piézoélectriques. Une boucle d'asservissement ajuste la distance de la pointe à la surface du cristal de façon que le courant provenant du passage d'électrons par effet tunnel soit constant. Le signal d'erreur de la boucle d'asservissement produit une cartographie directe de la distribution de densité électronique (en fait du potentiel électrostatique) à la surface du cristal. Un exemple est montré en (b) où l'on voit une surface de l'antimoniure d'indium (InSb). Les atomes d'antimoine apparaissent en relief. La taille réelle de l'échantillon représenté est ~ 3 nm. D'après Y. Liang et al., J. Vac. Sci. Technol. **B9**, 730 (1991).

pointe à l'échantillon, et cela produit un courant *macroscopique* qui permet d'effectuer une cartographie de haute précision de la surface de l'échantillon. La variation extrêmement rapide de la fonction exponentielle $e^{-2\kappa'a}$ dans le coefficient $|\beta|^2$ (proportionnel au courant), permet d'obtenir une résolution de l'ordre de 0,01 nm, comme on peut le voir sur la figure 3.4. En étendant cette technique, on peut également manipuler des atomes ou des molécules déposés sur la surface d'un cristal. Cette technologie augure de progrès considérables en nano-électronique.

Résumé des chapitres 2 et 3

- La description de l'état d'une particule dans l'espace se fait par une *fonction d'onde* $\psi(\mathbf{r}, t)$ dont le module carré donne la densité de probabilité de présence au point $\mathbf{r}$ à l'instant t .
- L'évolution dans le temps de la fonction d'onde d'une particule placée dans un potentiel $V(\mathbf{r})$ est obtenue à partir de l'*équation de Schrödinger* :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) ,$$

où l'observable énergie $\hat{H}$, ou hamiltonien du système, est :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) .$$

- L'amplitude de probabilité de l'impulsion de la particule est donnée par la transformée de Fourier de la fonction d'onde

$$\varphi(\mathbf{p}, t) = \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \psi(\mathbf{r}, t) \frac{d^3r}{(2\pi\hbar)^{3/2}} .$$

- Cela entraîne les *relations d'incertitude de Heisenberg* reliant les écarts quadratiques sur les mesures de position et d'impulsion

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2 .$$

- A chaque grandeur physique est associée une *observable*, opérateur linéaire hermitien agissant sur les fonctions d'onde. La valeur moyenne $\langle a \rangle_t$ à l'instant t de la mesure de la grandeur A est :

$$\langle a \rangle_t = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \left[\hat{A} \psi(\mathbf{r}, t) \right] d^3r .$$

- L'observable position $\hat{\mathbf{r}}$ correspond à la multiplication par $\mathbf{r}$ de la fonction d'onde ; l'observable impulsion est :

$$\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla .$$

Ces observables ne commutent pas ; on a par exemple $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$.

- Si la fonction d'onde est fonction propre de l'observable $\hat{A}$ correspondant à la valeur propre a_α , le résultat de mesure de A est a_α avec probabilité un.
- Pour un système isolé, placé dans un potentiel indépendant du temps, les états stationnaires sont les états propres de l'énergie, avec une fonction d'onde de la forme :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_\alpha(\mathbf{r}) e^{-iE_\alpha t/\hbar} ,$$

où ψ_α est une solution normée ($\int |\psi_\alpha|^2 = 1$) de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H} \psi_\alpha(\mathbf{r}) = E_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}) .$$

L'évolution dans le temps de toute fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ s'écrit immédiatement une fois connues les solutions stationnaires :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} C_{\alpha} e^{-iE_{\alpha} t/\hbar} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad \text{avec} \quad C_{\alpha} = \int \psi_{\alpha}^{*}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t=0) d^3\mathbf{r} .$$

Pour en savoir plus

- S. Hawking et R. Penrose, *La nature de l'espace temps*, Pour la Science, septembre 1996.
- Microscope à effet tunnel : F. Salvan, *Le Microscope à effet tunnel*, La Recherche, octobre 1986 ; C.F. Quate, *Vacuum Tunneling : A new technique for microscopy*, Physics Today, **39**, août 1986. P. Zeppenfeld, D.M. Eigler et E.K. Schweitzer, *On manipule même les atomes*, La Recherche, mars 1992. K. Likarov and T. Claeson, *L'électronique ultime*, Pour la Science, août 1992.
- M. Johnson et G. Kearley, *L'effet tunnel et les protéines*, Pour la Science, mars 2001, p. 64.

Exercices

1. Valeurs moyennes et variance. On considère la fonction d'onde à une dimension $\psi(x) = \sqrt{2/a} \sin(\pi x/a)$ si $0 \leq x \leq a$, et $\psi(x) = 0$ autrement. Calculer $\langle x \rangle$, Δx , $\langle p \rangle$, Δp et le produit $\Delta x \Delta p$.

2. L'énergie cinétique moyenne est toujours positive. Vérifier que pour toute fonction d'onde $\psi(x)$, la valeur moyenne $\langle p^2 \rangle$ est positive.

3. Fonctions d'onde réelles. Soit une fonction d'onde $\psi(x)$ réelle. Montrer que $\langle p \rangle = 0$.

4. Translation dans l'espace des impulsions. Considérons une fonction d'onde à une dimension $\psi(x)$ telle que $\langle p \rangle = q$ et $\Delta p = \sigma$. Que valent $\langle p \rangle$ et Δp pour la fonction d'onde $\psi(x) e^{ip_0 x/\hbar}$?

5. Première fonction de Hermite. Montrer que $\psi(x) = e^{-x^2/2}$ est fonction propre de l'opérateur $(x^2 - \partial^2/\partial x^2)$ avec valeur propre 1.

6. Effet Ramsauer. En 1921, Ramsauer avait constaté que pour certaines valeurs particulières de l'énergie incidente, des gaz rares, hélium, argon ou néon, étaient parfaitement transparents à des faisceaux d'électrons de basse énergie. Cela peut s'expliquer dans le modèle unidimensionnel suivant. On considère une solution stationnaire de l'équation de Schrödinger d'énergie positive E , pour une particule de masse m dans le potentiel suivant : $V(x) = 0$ pour $|x| > a$, $V(x) = -V_0$ pour $|x| \leq a$ ($V_0 > 0$).

On pose $q^2 = 2m(V_0 + E)/\hbar^2$, $k^2 = 2mE/\hbar^2$. On étudie une solution de la forme :

$$\begin{aligned} \psi(x) &= e^{ikx} + A e^{-ikx} & x \leq -a, \\ \psi(x) &= B e^{iqx} + C e^{-iqx} & -a < x \leq a, \\ \psi(x) &= D e^{ikx} & x > a. \end{aligned}$$

- Ecrire les relations de continuité en $x = -a$ et $x = a$.
- En posant $\Delta = (q + k)^2 - e^{4iqa}(q - k)^2$, calculer la probabilité de transmission $T = |D|^2$. Calculer la probabilité de réflexion $R = |A|^2$. Vérifier que $R + T = 1$.
- Montrer que $T = 1$ pour certaines valeurs de l'énergie. Interpréter ce résultat et l'effet Ramsauer.
- Pour l'hélium, l'énergie incidente à laquelle se produit le phénomène est $E = 0,7$ eV. En supposant que le rayon de l'atome d'hélium est $a = 0,1$ nm = 10^{-10} m, calculer la profondeur V_0 du puits de potentiel à l'intérieur de l'atome.
- Comment se comporte le coefficient de transmission T lorsque l'énergie E tend vers zéro ? Lorsqu'on envoie des atomes d'hydrogène très lents sur une surface d'hélium liquide, on constate que ces atomes rebondissent élastiquement au lieu d'être adsorbés. Interpréter qualitativement ce phénomène.

Chapitre 4

Quantification des énergies de systèmes simples

Pourquoi faire simple quand on peut faire compliqué ?

2^e principe Shadok.

Une théorie, si belle soit-elle, n'est acceptée qu'une fois soumise au calcul et à l'épreuve expérimentale. L'atome d'hydrogène, que nous étudierons plus tard, a constitué le premier banc d'essai de la théorie quantique lorsqu'il fut calculé avec succès presque simultanément par Pauli (fin 1925 avec la mécanique des matrices), par Schrödinger (début 1926 avec la mécanique ondulatoire) et par Dirac (début 1926 avec la mécanique des observables non commutatives). D'autres problèmes simples, comme celui de l'oscillateur harmonique et ses variantes, avaient largement contribué à asseoir la théorie.

Ce chapitre illustre les principes de la mécanique ondulatoire en traitant sur quelques exemples le mouvement d'une particule dans un potentiel indépendant du temps. Les potentiels choisis sont particulièrement simples et l'équation de Schrödinger peut être résolue exactement. À partir de la solution de modèles de ce type, on peut comprendre qualitativement, et parfois quantitativement, les structures des édifices nucléaires, atomiques et moléculaires.

1 États liés et états de diffusion

En mécanique classique, on distingue deux régimes dans le mouvement d'une particule dans un potentiel qui a une limite finie V_1 à l'infini. Si la valeur de l'énergie E , qui est une constante du mouvement, est inférieure à V_1 , la trajectoire est confinée dans une région finie de l'espace, et l'on a affaire à un *état lié*. Dans le cas contraire, $E > V_1$, la particule peut s'extraire du champ de forces et s'éloigner à l'infini quand $t \rightarrow \infty$ et l'on parle alors d'*état de diffusion* (figure 4.1). La même distinction existe en mécanique quantique et, suivant les valeurs de l'énergie, nous parlerons également d'états liés ou d'états de diffusion.

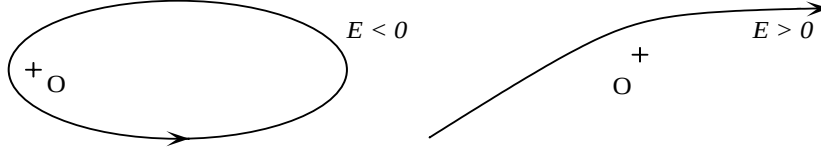


FIG. 4.1: Mouvement classique dans le problème de Kepler attractif (potentiel en $1/r$, avec $V_1 = 0$). Une particule avec $E < 0$ reste confinée dans une région finie de l'espace, alors qu'une particule avec $E > 0$ s'échappe à l'infini.

1.1 États stationnaires de l'équation de Schrödinger

Dans ce chapitre, nous allons étudier le mouvement quantique d'une particule de masse m , placée dans un potentiel $V(\mathbf{r})$, c'est-à-dire que l'hamiltonien $\hat{H}$ a la forme :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) \quad . \quad (4.1)$$

Nous avons expliqué au chapitre 3 que la première démarche dans cette étude consiste à déterminer les fonctions propres de l'hamiltonien :

$$\hat{H} \psi_\alpha(\mathbf{r}) = E_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}) \quad , \quad (4.2)$$

que l'on appelle solutions *stationnaires* de l'équation de Schrödinger, et les valeurs propres E_α correspondantes. En effet, tout état $\psi(\mathbf{r}, 0)$ peut être écrit sous forme d'une combinaison linéaire des $\psi_\alpha(\mathbf{r})$:

$$\psi(\mathbf{r}, 0) = \sum C_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}) \quad , \quad (4.3)$$

où le symbole $\sum$ représente une somme discrète ou une intégrale. L'évolution dans le temps de cet état s'écrit immédiatement :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum C_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}) e^{-iE_\alpha t/\hbar} \quad . \quad (4.4)$$

Les conditions aux limites que doivent vérifier les fonctions $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ sont différentes suivant qu'elles correspondent à un état lié ou un état de diffusion.

1.2 États liés

Les états liés stationnaires seront caractérisés par des solutions de l'équation (4.2) pour lesquelles la fonction $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ est de *carré sommable*, donc normalisable :

$$\int |\psi_\alpha(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1 \quad . \quad (4.5)$$

On démontre que cela ne se produit que pour un ensemble *discret* de valeurs de l'énergie $\{E_n\}$, qu'on appelle les *niveaux d'énergie* ; c'est l'origine de la quantification de l'énergie.

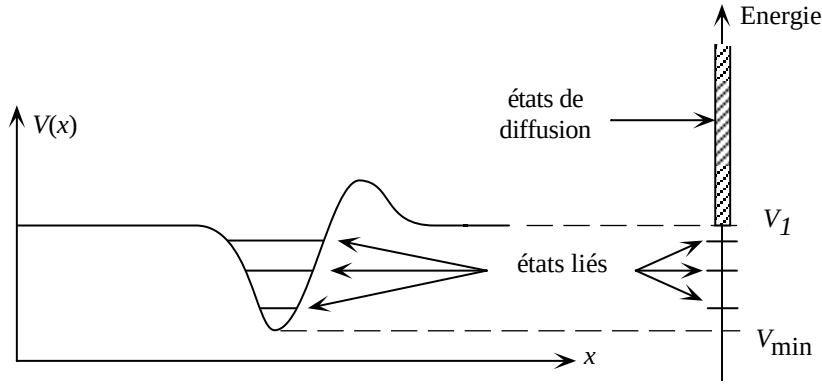


FIG. 4.2: Pour un potentiel qui tend vers une constante V_1 à l'infini et possède un minimum $V_{\min}$, les valeurs propres E de l'hamiltonien forment (i) un ensemble discret E_n entre $V_{\min}$ et V_1 correspondant aux états liés et (ii) un ensemble continu de valeurs supérieures à V_1 correspondant aux états de diffusion. Tout état physique peut s'écrire comme une superposition linéaire des fonctions propres correspondantes.

Le fait que les fonctions d'onde $\psi_n \equiv \psi_\alpha$ soient normalisables correspond à la situation classique où la trajectoire de la particule demeure confinée au cours du temps dans une région finie de l'espace. Chaque valeur E_n est inférieure à la valeur V_1 du potentiel à l'infini, et supérieure à la valeur minimum $V_{\min}$ (voir la figure 4.2) :

$$V_{\min} < E_n < V_1 . \quad (4.6)$$

Il se peut qu'une de ces valeurs soit infinie. Par exemple, $V_{\min}$ est $-\infty$ dans le problème de Kepler, et V_1 est $+\infty$ pour un oscillateur harmonique.

Puisque les ψ_n sont normalisables, chacune peut représenter l'état d'une particule. Si on choisit $\psi(\mathbf{r}, 0) = \psi_n(\mathbf{r})$, la particule a une énergie bien déterminée, son évolution dans le temps est $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{r}) \exp(-iE_n t/\hbar)$ et la valeur moyenne de toute quantité physique est indépendante du temps : il n'y a pas de *mouvement* au sens habituel. C'est en effectuant des *superpositions linéaires* d'états liés stationnaires d'énergie différente que l'on retrouvera le mouvement classique.

1.3 États de diffusion

L'équation de Schrödinger indépendante du temps (4.2) possède également des solutions pour un ensemble continu de valeurs de l'énergie E supérieures à V_1 . Asymptotiquement, de telles solutions sont des ondes planes puisque le potentiel est constant lorsque $\mathbf{r} \rightarrow \infty$. En analysant ces solutions correctement, on constate qu'elles correspondent aux états de diffusion de particules asymptotiquement libres, diffusées par le potentiel $V(\mathbf{r})$.

Nous avons déjà rencontré ce type de problème en étudiant, au chapitre 3, le franchissement de barrières de potentiel à une dimension. Les solutions de (4.2) ne peuvent plus être étiquetées par un entier n car elles forment un ensemble continu. En outre, comme nous l'avons indiqué au chapitre 3, elles ne sont pas de carré sommable et ne peuvent pas représenter des états physiques de la particule. On doit construire des paquets d'ondes afin d'obtenir des états physiques, qui évoluent donc dans le temps (la somme de (4.3) est alors remplacée par une intégrale).

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, une information physique importante peut néanmoins être extraite des solutions stationnaires ψ_α , même si elles ne représentent pas des états physiques. À une dimension, on peut calculer la réflexion et la transmission par une barrière de potentiel en fonction de l'énergie incidente. À trois dimensions, le problème de la diffusion se pose de la même façon, mais il est plus complexe pour deux raisons. L'une est technique. L'autre provient de ce qu'on considère des quantités plus subtiles qu'un simple coefficient de réflexion ou de transmission. On s'intéresse notamment aux sections efficaces de diffusion qui gardent en physique quantique le même sens qu'en physique classique et que l'on peut calculer à partir des ψ_α . Nous reviendrons sur ce problème au chapitre 18.

2 Oscillateur harmonique à une dimension

2.1 Définition et mouvement classique

On appelle oscillateur harmonique un système constitué par une particule de masse m élastiquement liée à un centre x_0 , par une force de rappel $F = -K(x - x_0)$ proportionnelle à sa distance au centre. Le coefficient K est la constante de ressort de l'oscillateur et l'énergie potentielle est $V(x) = V_0 + K(x - x_0)^2/2$.

Les systèmes se présentant en bonne approximation sous la forme d'oscillateurs harmoniques sont très nombreux. Classiquement, lorsqu'un système est en équilibre en $x = x_0$, son énergie potentielle est minimale, d'où $dV(x)/dx|_{x=x_0} = 0$. Au voisinage du point d'équilibre $x = x_0$, on peut développer le potentiel $V(x)$ en série de Taylor :

$$V(x) = V_0 + \frac{K}{2}(x - x_0)^2 + C(x - x_0)^3 + \dots \quad (4.7)$$

Pour des petites oscillations autour de x_0 ($|x - x_0| \ll K/C$), le terme cubique est négligeable et le système se ramène à un oscillateur harmonique.

L'équation du mouvement classique est $m\ddot{x} = -K(x - x_0)$. Le mouvement est une oscillation sinusoïdale de pulsation $\omega = \sqrt{K/m}$ indépendante de l'amplitude du mouvement. Pour simplifier, nous choisissons les origines des positions et des énergies telles que $x_0 = 0$ et $V_0 = 0$. L'expression de l'énergie totale est :

$$E = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2. \quad (4.8)$$

Cette énergie est toujours positive et, puisque le potentiel tend vers l'infini pour $|x| \rightarrow \infty$, il n'y a que des états liés.

2.2 L'oscillateur harmonique quantique

Dans le problème quantique, l'hamiltonien a la forme :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2 \quad , \quad (4.9)$$

et nous voulons résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right) \psi(x) = E \psi(x) \quad . \quad (4.10)$$

Comme indiqué plus haut, puisque le potentiel tend vers l'infini pour $|x| \rightarrow \infty$, il n'y a pas d'états de diffusion dans ce problème. Seules nous intéressent les valeurs de l'énergie E pour lesquelles les solutions sont de carré sommable.

Dans le problème quantique apparaissent des unités naturelles, combinaisons des paramètres du problème m et ω , et de la constante de Planck $\hbar$. L'unité d'énergie est $\hbar\omega$ et l'unité de longueur $a = \sqrt{\hbar/(m\omega)}$. Nous travaillons par conséquent avec les variables sans dimensions ε et y définies par :

$$\varepsilon = \frac{E}{\hbar\omega} \quad y = \frac{x}{a} \quad , \quad (4.11)$$

et l'équation de Schrödinger indépendante du temps est :

$$\frac{1}{2} \left(y^2 - \frac{d^2}{dy^2} \right) \phi(y) = \varepsilon \phi(y) \quad , \quad (4.12)$$

où nous avons posé $\phi(y) = \psi(x)/\sqrt{a}$.

Cette équation différentielle est connue en mathématiques. On montre que ses solutions de carré sommable normalisées sont les fonctions de Hermite :

$$\phi_n(y) = c_n e^{-y^2/2} H_n(y) \quad , \quad (4.13)$$

où $c_n = (\sqrt{\pi} 2^n n!)^{-1/2}$ et où $H_n(y)$ est un polynôme de degré n , qui ne comporte que des puissances paires (resp. impaires) de y si n est pair (resp. impair) :

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

avec par exemple :

$$H_0(y) = 1 \quad H_1(y) = 2y \quad H_2(y) = 4y^2 - 2 \quad H_3(y) = 8y^3 - 12y \quad .$$

Les valeurs propres correspondantes sont

$$\varepsilon_n = n + \frac{1}{2} \quad n \text{ entier positif ou nul} \quad . \quad (4.14)$$

Les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique à une dimension sont donc :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad . \quad (4.15)$$

La constante additive $\hbar\omega/2$, appelée *énergie de point zéro*, est essentielle pour satisfaire les relations d'incertitude (cf. exercice 4.1).

Les fonctions propres normalisées $\psi_n(x)$ sont :

$$\psi_n(x) = \frac{\pi^{-1/4}}{\sqrt{2^n n!} a} e^{-x^2/2a^2} H_n(x/a) \quad . \quad (4.16)$$

Ces fonctions, dont les quatre premières sont représentées sur la figure 4.3, sont réelles et orthogonales, c'est-à-dire que :

$$\int \psi_n^*(x) \psi_{n'}(x) dx = \delta_{n,n'} \quad . \quad (4.17)$$

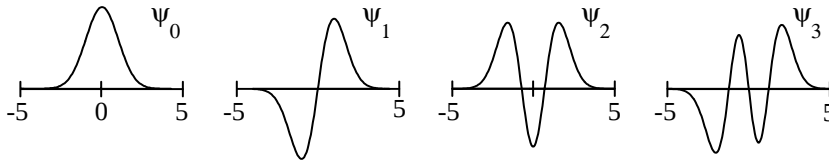


FIG. 4.3: Les quatre premières fonctions de Hermite (abscisse : x/a) ; $\psi_0(x)$ est une gaussienne, $\psi_1(x)$ est cette même gaussienne multipliée par $\sqrt{2}x/a$, etc.

A partir de la définition (4.13), on peut vérifier que ces fonctions satisfont la relation de récurrence :

$$x\sqrt{2} \psi_n(x) = a\sqrt{n+1} \psi_{n+1}(x) + a\sqrt{n} \psi_{n-1}(x) \quad , \quad (4.18)$$

$$a\sqrt{2} \frac{d}{dx} \psi_n(x) = \sqrt{n} \psi_{n-1}(x) - \sqrt{n+1} \psi_{n+1}(x) \quad . \quad (4.19)$$

Ces relations, qui donnent le résultat de l'action des opérateurs $\hat{x}$ et $\hat{p}_x = -i\hbar\partial/\partial x$ sur l'ensemble $\psi_n(x)$, sont d'une grande utilité pratique.

Remarque. Nous pouvons séparer les solutions $\psi_n(x)$ en deux classes : les solutions symétriques (ou paires) $\psi_n(x) = \psi_n(-x)$ correspondant à n pair, et les solutions antisymétriques (ou impaires) $\psi_n(x) = -\psi_n(-x)$ pour n impair. Cela provient du fait que l'hamiltonien $\hat{H}$ est invariant dans la transformation $x \rightarrow -x$ (cf. (4.9)). Par conséquent si $\psi(x)$ est solution de l'équation (4.10), alors $\psi(-x)$ l'est aussi, pour la même valeur propre. On en déduit que $\psi(x) \pm \psi(-x)$ est ou bien solution pour la même valeur propre, ou bien identiquement nul. Nous reverrons plus tard : aux lois d'invariance de l'hamiltonien correspondent des propriétés de symétrie de ses fonctions propres.

2.3 Exemples

Physique moléculaire. Considérons le cas d'une molécule diatomique comme CO que nous avons évoquée au chapitre 1, § 1. Outre le fait que la molécule peut être en rotation sur elle-même, les deux atomes peuvent vibrer l'un par rapport à l'autre dans leur référentiel du centre de masse. Soit x la distance des deux noyaux. Le potentiel $V(x)$ dont dérive la force de liaison a une expression difficile à calculer exactement, mais nous pouvons à coup sûr lui donner la forme représentée sur la figure 4.4. Le potentiel doit en effet tendre vers l'infini si x tend vers zéro (superposition des deux atomes), tendre vers une valeur constante lorsque les deux atomes s'éloignent l'un de l'autre et, puisque le système est lié, présenter une valeur minimale lorsque x a la valeur d'équilibre x_0 observée expérimentalement. On remplace alors le potentiel $V(x)$ par une parabole (en pointillé sur la figure 4.4). Intuitivement, on s'attend à ce que cela constitue une bonne approximation pour les niveaux dont l'extension spatiale est située dans le domaine où $V(x)$ et son approximation parabolique sont voisins.

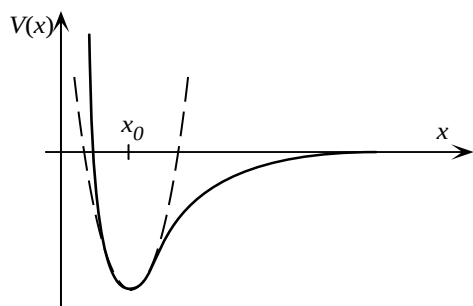


FIG. 4.4: Potentiel moléculaire (trait plein) et son approximation harmonique (trait tireté).

Rayonnement du corps noir et les oscillateurs de Planck. Le modèle classique de l'électron élastiquement lié, dû à H.A. Lorentz, était bien connu des physiciens du début du siècle. Planck s'était attaqué, dès 1895, au problème de la situation d'équilibre thermodynamique entre le rayonnement électromagnétique et une assemblée d'oscillateurs formant les parois d'une enceinte (un oscillateur de fréquence ν absorbe et émet de la lumière à cette fréquence). Afin d'interpoler entre les régimes de basses et de hautes fréquences de la distribution spectrale du rayonnement, il avait introduit une formule empirique à deux paramètres, reliant l'entropie et l'énergie interne du rayonnement, dont il déduisait une forme pour la relation entropie-énergie des oscillateurs. Il comprit qu'il pouvait relier ces deux paramètres, en s'appuyant sur la théorie statistique de Boltzmann, et se mit à éplucher en détail le traité fondamental de 1877 de ce dernier. Or Boltzmann, dans son premier chapitre, avait considéré le cas « d'école » de la distribution d'équilibre lorsqu'une quantité d'énergie E donnée se répartit par *sous-multiples discrets et égaux* $\varepsilon = E/n$, n entier, sur un nombre N de molécules. La formule obtenue était exactement de la forme recherchée par Planck pour la distribution d'énergie de fréquence ν

sur les oscillateurs de cette fréquence. Reprenant donc, à 20 ans d'écart, l'idée de Boltzmann, il postula que ces sous-multiples égaux étaient de la forme $h\nu$, calcula la valeur de la constante fondamentale h , et parvint à sa célèbre formule du rayonnement du corps noir. Planck avait ainsi deviné la quantification par multiples entiers de $h\nu$ des changements d'énergie d'un oscillateur.

Piégeage de particules chargées. Un *piège de Penning* consiste en la superposition d'un champ magnétique $\mathbf{B}$ et d'un champ électrique quadrupolaire. En piégeant une particule chargée dans ce dispositif, on réalise un atome artificiel ou *géonium*, où la particule est confinée par des forces harmoniques. Cela permet la mesure très précise de constantes comme le moment magnétique de l'électron, la constante de structure fine (voir chapitre 11), ou le rapport m_p/m_e entre les masses du proton et de l'électron.

Quantification d'un champ. Un solide cristallin composé de N atomes est équivalent à l'ensemble de $3N$ oscillateurs harmoniques. Par ailleurs, on montre que les états stationnaires classiques des ondes électromagnétiques dans une enceinte aux parois réfléchissantes sont également équivalents à une assemblée d'oscillateurs harmoniques. Dans les deux cas, on trouve là le point de départ de la quantification de ces champs, qui donne naissance au concept de *phonon* pour les vibrations du solide et de *photon* dans le cas du champ électromagnétique. L'oscillateur harmonique est une brique essentielle dans la construction de la physique quantique relativiste.

3 Puits de potentiel carrés

3.1 Intérêt des potentiels carrés

Dans le reste de ce chapitre, nous allons étudier des potentiels constants par morceaux, pour lesquels la solution analytique du problème des états liés est très simple. De tels potentiels carrés constituent d'excellentes approximations de maintes situations physiques concrètes de grand intérêt. Mentionnons deux d'entre elles.

- Les forces qui lient les neutrons et les protons dans les noyaux sont des forces très intenses mais qui ne se font sentir qu'à très courte distance : ce sont des *forces à courte portée*. Les potentiels correspondants ont donc une forme très différente du potentiel coulombien $qq'/(4\pi\epsilon_0 r)$. Une bonne approximation consiste à choisir des potentiels de la forme :

$$V = V_0 \quad \text{pour } 0 < r \leq r_0 ; \quad V = 0 \quad \text{pour } r > r_0 \quad (V_0 < 0) \quad ,$$

où r_0 est de l'ordre de 10^{-15} m, taille typique d'un noyau. Dans bien des cas, par ajustement des paramètres V_0 et r_0 , on peut ainsi rendre compte qualitativement des phénomènes nucléaires de basse énergie.

- Dans les technologies modernes de microélectronique, ce type de potentiel très simple trouve également quantité d'applications (voir la figure 4.5). Quand un électron de conduction bouge dans un semi-conducteur

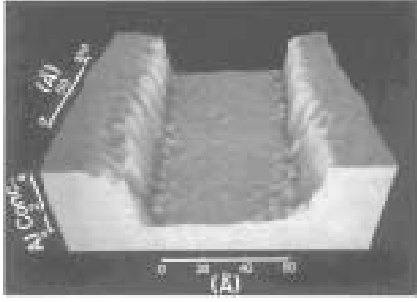


FIG. 4.5: Sandwich de AlGaAs – GaAs – AlGaAs. La partie centrale en GaAs a une largeur de 6 nm. Sur l'axe vertical est portée la concentration en aluminium. Le relief correspond à la variation du potentiel “vu” par un électron de conduction (potentiel électrostatique moyenné sur une période spatiale du réseau cristallin). Photographie due à Abbas Ourmazd, ATT Bell Labs.

comme GaAs, il “ressent” un potentiel uniforme à l'échelle du pas du réseau cristallin. La valeur de ce potentiel dépend de la composition du semi-conducteur. Dans des « sandwiches » de couches minces alternées de semi-conducteurs (GaAs et GaAlAs), on crée des *puits quantiques* d'une largeur de 2 à 5 nm. Le confinement quantique des électrons dans ces domaines laisse entrevoir des développements sans précédents en électronique et dans les composants d'ordinateurs. Ces composants sont également très prometteurs en optoélectronique ; les transitions entre niveaux électroniques ($\Delta E \sim 50$ à 200 meV) sont situés dans l'infrarouge.

3.2 Etats liés dans un potentiel carré unidimensionnel

Considérons un puits carré, de profondeur V_0 et de largeur $2a$ (figure 4.6a). Dans les régions I' ($x < -a$) et I ($x > a$), le potentiel est constant et égal à V_0 . Dans le puits ($-a \leq x \leq a$), le potentiel est nul (ce qui n'est qu'un choix de l'origine des énergies). Nous ne nous intéresserons qu'aux états liés, c'est-à-dire d'énergie positive inférieure à V_0 , $0 < E < V_0$, ceux qui en mécanique classique correspondent à une particule confinée dans le puits. E est donc

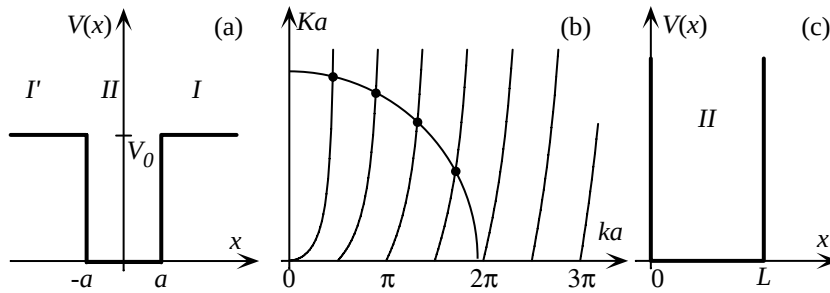


FIG. 4.6: Puits de potentiel carré : (a) forme du puits de potentiel ; (b) détermination graphique des niveaux d'énergie ; (c) limite du puits carré infini.

l'énergie cinétique à l'intérieur du puits.

Dans une région où le potentiel est constant, l'équation de Schrödinger indépendante du temps (4.2) s'écrit :

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0 \quad . \quad (4.20)$$

Les solutions de l'équation (4.2) existent quelle que soit la valeur de E . Elles ont une forme différente suivant le signe de $E - V$:

1. si $E - V > 0$, les solutions sont des sinusoides,
2. si $E - V < 0$, les solutions sont des exponentielles.

Dans le cas présent, $V = 0$ pour $|x| \leq a$ et $V = V_0$ pour $|x| > a$. Par conséquent, pour $0 < E < V_0$, les solutions de l'équation (4.2) sont des sinusoides dans la région médiane II , des exponentielles croissantes dans I' , et des exponentielles décroissantes dans I :

$$\begin{aligned} I' \quad \psi(x) &= D e^{Kx} , \\ II \quad \psi(x) &= A \sin kx + B \cos kx , \\ I \quad \psi(x) &= C e^{-Kx} , \end{aligned} \quad (4.21)$$

avec $K = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$ et $k = \sqrt{2mE}/\hbar$. Les constantes A, B, C et D doivent être déterminées à partir de la continuité de ψ et ψ' en $\pm a$. Nous écartons les solutions exponentiellement croissantes en I ou exponentiellement décroissantes en I' , puisque ces termes portés dans (4.3) ne pourraient mener à des solutions normalisables.

La continuité de la fonction d'onde en $-a$ et $+a$ donne :

$$A \sin ka + B \cos ka = C e^{-Ka} , \quad (4.22)$$

$$-A \sin ka + B \cos ka = D e^{-Ka} . \quad (4.23)$$

De même, la continuité de la dérivée de $\psi(x)$ en $\pm a$ donne :

$$A k \cos ka - B k \sin ka = -K C e^{-Ka} , \quad (4.24)$$

$$A k \cos ka + B k \sin ka = K D e^{-Ka} . \quad (4.25)$$

De ces quatre relations on tire, si A et B sont tous deux non-nuls, $k \cot ka = -K$ et $k \tan ka = K$. Ces relations ne peuvent être vérifiées simultanément, puisque l'élimination de K donnerait $\tan^2 ka = -1$, ce qui est absurde. Nous devons donc ranger les solutions en deux catégories :

$$A = 0 \quad \text{et} \quad C = D \quad k \tan ka = K \quad (\text{solutions paires}) , \quad (4.26)$$

$$B = 0 \quad \text{et} \quad C = -D \quad k \cot ka = -K \quad (\text{solutions impaires}) .$$

Comme pour l'oscillateur harmonique, le potentiel vérifie $V(x) = V(-x)$: l'hamiltonien est invariant dans le changement $x \rightarrow -x$. On peut donc classer les états propres en fonctions paires ou impaires.

Les conditions (4.26) expriment une quantification de k , donc de l'énergie. Ces équations transcendantes ont une solution graphique simple (figure 4.6b). Nous devons avoir :

$$K^2 a^2 + k^2 a^2 = \frac{2m a^2 V_0}{\hbar^2} = \text{Constante} \quad . \quad (4.27)$$

Dans le plan repéré par des axes ka et Ka , c'est l'équation d'un cercle. Il s'agit de trouver les intersections de ce cercle avec les courbes d'équations $Ka = ka \tan ka$ et $Ka = -ka \cot ka$. Ces intersections sont en nombre fini et concernent alternativement des solutions paires et impaires. Supposons a donné; le nombre d'états liés croît avec V_0 . Si V_0 est inférieur à une limite donnée par :

$$\frac{a\sqrt{2mV_0}}{\hbar} < \frac{\pi}{2} \quad \text{ou encore} \quad V_0 < \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad , \quad (4.28)$$

il y a une seul état lié.

Un théorème dû à Sturm et Liouville dit que l'on peut classer les niveaux par valeurs croissantes de l'énergie en fonction du nombre de nœuds de la fonction d'onde. La fonction d'onde de l'état fondamental ne s'annule pas, celle du premier état excité s'annule une fois, et ainsi de suite. Ce théorème est valable pour tout potentiel suffisamment régulier (ce qui sera toujours le cas dans ce cours).

3.3 Puits infini

La limite où V_0 devient infini est simple et intéressante. Dans cette limite, la particule est confinée dans la région II où le potentiel est nul. Les régions I et I' constituent une barrière impénétrable.

Pour des raisons de commodité, nous disposons le puits entre $x = 0$ et $x = L$ comme sur la figure 4.6c. Le calcul est simple : le coefficient K du § 3.2 est infini, et dans les régions I et I' nous avons $\psi(x) = 0$. D'où, par continuité :

$$\psi(0) = 0 \quad \psi(L) = 0 \quad . \quad (4.29)$$

Les fonctions propres de l'hamiltonien qui satisfont ces conditions aux limites sont :

$$\psi_n(x) = A \sin(n\pi x/L) \quad n \text{ entier} > 0 \quad , \quad (4.30)$$

et la normalisation donne $A = \sqrt{2/L}$.

Les niveaux d'énergie sont donnés par :

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad n \text{ entier} > 0 \quad . \quad (4.31)$$

Dans ce cas, seule la fonction d'onde $\psi(x)$ est continue pour $x = 0$ et $x = L$. Sa dérivée $\psi'(x)$ est discontinue¹. Notons que la condition de quantification s'écrit

¹La continuité de ψ et la discontinuité de ψ' aux bords du puits de potentiel s'obtient directement en prenant la limite $V_0 \rightarrow +\infty$ dans les solutions (4.26).

simplement en fonction du nombre d'onde k défini par $E = \hbar^2 k^2 / 2m$, comme $kL = n\pi$. La quantification des énergies est ici un phénomène élémentaire d'ondes stationnaires.

3.4 Particule dans une boîte

Étendons le problème du paragraphe précédent à trois dimensions en considérant une particule de masse m confinée à l'intérieur d'un parallélépipède rectangle de côtés L_1, L_2, L_3 . Le potentiel confinant peut s'écrire :

$$V^{(3)}(x, y, z) = V(x) + V(y) + V(z) , \quad (4.32)$$

avec :

$$\begin{aligned} V(x_i) &= 0 \quad \text{si} \quad 0 \leq x_i \leq L_i , \\ V(x_i) &= \infty \quad \text{si} \quad x_i < 0 \text{ ou } x_i > L_i , \end{aligned}$$

et $x_i = x, y, z$ pour $i = 1, 2, 3$.

Séparation des variables. Il s'agit de résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) , \quad (4.33)$$

avec :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V^{(3)}(x, y, z) . \quad (4.34)$$

Nous allons chercher des solutions particulières factorisées, de la forme :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \psi_1(x) \psi_2(y) \psi_3(z) . \quad (4.35)$$

On vérifie que $\Psi(\mathbf{r})$ est solution de (4.33) pour la valeur E si les conditions suivantes sont réalisées :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi_i''(x_i) = (E_i - V(x_i)) \psi_i(x_i) \quad (4.36)$$

pour $i = 1, 2, 3$ et :

$$E = E_1 + E_2 + E_3 . \quad (4.37)$$

On se retrouve donc avec une équation unidimensionnelle, et on peut utiliser les solutions du paragraphe précédent (§ 3.3). On démontre que ce procédé permet d'obtenir *toutes* les valeurs propres et une *base de fonctions propres*.

Solution de l'équation aux valeurs propres. On combine trois solutions du type (4.30) pour obtenir une solution de (4.33). Cette solution générale va dépendre de *trois nombres quantiques* n_1, n_2 et n_3 (entiers positifs) et des dimensions L_1, L_2, L_3 du volume considéré :

$$\Psi_{n_1, n_2, n_3}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{L_1 L_2 L_3}} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L_1}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L_2}\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi z}{L_3}\right) , \quad (4.38)$$

$$E = E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right) . \quad (4.39)$$

Dégénérescences. Il se peut qu'à une même valeur propre de l'énergie E correspondent *plusieurs* fonctions propres différentes. Dans le cas présent, si $L_1 = L_2$ par exemple, les deux fonctions propres obtenues en permutant n_1 et n_2 dans (4.38) correspondent à la même valeur propre E . Dans une telle situation, que nous retrouverons plus tard, on dit que la valeur propre est *dégénérée*, le *degré de dégénérescence* étant égal à la dimension du sous-espace propre correspondant.

Application. Malgré sa simplicité, le résultat du calcul a une très vaste portée. Les parois d'une enceinte forment une barrière impénétrable aux molécules de gaz qu'elle contient. Les électrons libres d'un métal sont confinés par le potentiel attractif du réseau cristallin. Le champ gravitationnel maintient les neutrons d'un pulsar dans une sphère de rayon ~ 10 km, pour une masse voisine de la masse du soleil (cf. chapitre 19).

4 Conditions aux limites périodiques

Dans plusieurs circonstances importantes en pratique, on est amené pour des raisons de commodité à manipuler des ondes planes monochromatiques en tant que fonctions d'ondes de particules libres. C'est le cas en physique statistique lorsque l'on traite de systèmes comme des gaz, où des particules sont confinées dans un volume donné. Ce sera le cas au chapitre 18 lorsque nous envisagerons des problèmes de collisions entre particules qui, avant et après interaction, ont des impulsions et des énergies bien déterminées. Se pose alors la question de la normalisation de ces fonctions d'onde. Une méthode commode et fréquemment utilisée consiste à effectuer un passage à la limite à partir d'un problème voisin de celui du puits infini, où l'on impose des conditions *périodiques* à la fonction d'onde.

4.1 Exemple à une dimension

Considérons encore une fois le problème à une dimension étudié en § 3.3, et remplaçons les conditions aux limites $\psi(0) = 0$ et $\psi(L) = 0$ par les suivantes :

$$\psi(L) = \psi(0) \quad \text{et} \quad \psi'(L) = \psi'(0) . \quad (4.40)$$

Ces *conditions aux limites périodiques* correspondent au cas d'une particule confinée sur un cercle de circonférence L , plutôt qu'un segment de longueur L . En pratique, on les utilise dans des situations où le calcul des quantités physiques intéressantes (équation d'état en physique statistique, section efficace en théorie des collisions) ne dépendent pas de L dans la limite $L \rightarrow \infty$. La distinction mathématique entre le confinement sur un cercle ou sur un segment n'a alors plus d'importance.

Les fonctions propres normalisées de l'opérateur impulsion $\hat{p} = -i\hbar \partial/\partial x$

satisfaisant ces conditions aux limites sont :

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ip_n x/\hbar} , \quad (4.41)$$

où la valeur propre p_n de $\hat{p}$ associée à l'état ψ_n est :

$$p_n = \frac{2\pi\hbar}{L} n \quad n \text{ entier quelconque} . \quad (4.42)$$

Chacune de ces fonctions ψ_n est aussi fonction propre de l'énergie cinétique $\hat{p}^2/2m$ avec valeur propre :

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{4\pi^2\hbar^2}{2mL^2} n^2 . \quad (4.43)$$

Les fonctions d'onde (4.41) sont donc fonctions propres à la fois de l'impulsion et de l'énergie, alors que dans une boîte fermée, les fonctions propres de l'énergie ne sont pas fonctions propres de l'impulsion.

Dénombrement des états quantiques. En physique statistique comme en théorie de la diffusion, on exprime souvent la loi $\mathcal{P}$ d'une grandeur physique comme la somme d'une certaine fonction $f(p)$ sur un ensemble de valeurs de l'impulsion :

$$\mathcal{P} = \sum_n f(p_n) . \quad (4.44)$$

Supposons L très grand dans le sens où les écarts entre deux valeurs consécutives de l'impulsion $\Delta p = 2\pi\hbar/L$ est très faible devant une impulsion typique du problème considéré (l'impulsion moyenne d'agitation thermique par exemple). Il est alors possible de transformer les sommes discrètes comme (4.44) sur des états microscopiques, en des intégrales, en faisant intervenir le nombre dN d'états quantiques dont l'impulsion est située dans un voisinage dp d'une valeur p donnée. Ce nombre s'obtient immédiatement à partir de l'équation (4.42) : $dN/dp = L/(2\pi\hbar)$. On obtient ainsi :

$$\mathcal{P} \simeq \frac{L}{2\pi\hbar} \int f(p) dp . \quad (4.45)$$

4.2 Extension à trois dimensions

L'extension à trois dimensions est immédiate. Dans un cube d'arête L , où les conditions périodiques s'appliquent aux trois variables (x, y, z) , les fonctions propres normalisées de l'impulsion sont :

$$\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{p}_{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}/\hbar} \quad \mathbf{p}_{\mathbf{n}} = \frac{2\pi\hbar}{L} \mathbf{n} , \quad (4.46)$$

où $\mathbf{n}$ désigne un triplet (n_1, n_2, n_3) d'entiers positifs ou négatifs. Ces états propres de l'impulsion sont orthogonaux :

$$\int_{L^3} \psi_{\mathbf{n}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{n}'}(\mathbf{r}) d^3r = \delta_{n_1, n'_1} \delta_{n_2, n'_2} \delta_{n_3, n'_3} . \quad (4.47)$$

Densité d'états. Comme dans le cas à une dimension, nous pouvons remplacer une somme discrète sur les états propres de l'impulsion :

$$\mathcal{P} = \sum_{\mathbf{n}} f(\mathbf{p}_{\mathbf{n}}) \quad (4.48)$$

par un intégrale sur $\mathbf{p}$ si la fonction $f(\mathbf{p})$ varie lentement à l'échelle de $2\pi\hbar/L$. Le nombre d'états quantiques indépendants (c'est-à-dire d'états propres de $\hat{p}$) dans l'élément $d^3\mathbf{p}$ autour de la valeur $\mathbf{p}$ est :

$$d^3N = \frac{L^3}{(2\pi\hbar)^3} d^3p, \quad (4.49)$$

et on obtient :

$$\mathcal{P} \simeq \frac{L^3}{(2\pi\hbar)^3} \int f(\mathbf{p}) d^3p. \quad (4.50)$$

On rencontre souvent des cas où la fonction $f(\mathbf{p})$ est une fonction de l'énergie seule $E = p^2/2m$: $f(\mathbf{p}) \equiv g(E)$. Dans ce cas, on peut écrire l'intégrale (4.50) en coordonnées sphériques, et l'on peut intégrer sur les angles polaires définissant la direction de $\mathbf{p}$. Le résultat peut être mis sous la forme :

$$\mathcal{P} \simeq \int_0^{+\infty} g(E) \rho(E) dE. \quad (4.51)$$

La *densité d'états* $\rho(E)$ est définie comme le rapport dN/dE , où dN est le nombre d'états quantiques indépendants dans la bande d'énergie dE :

$$\rho(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{mL^3\sqrt{2mE}}{2\pi^2\hbar^3}. \quad (4.52)$$

Pour des particules de spin s (chapitre 12) ces formules se généralisent sous la forme $d^3N = (2s+1)(L/2\pi\hbar)^3 d^3p$ et $\rho(E) = (2s+1)mL^3\sqrt{2mE}/(2\pi^2\hbar^3)$.

4.3 Introduction de l'espace des phases

En mécanique classique, l'état d'une particule est défini à chaque instant par un point d'un espace à six dimensions, l'espace des phases. Les composantes du point ont pour valeur x, y, z, p_x, p_y, p_z . Nous souhaitons transposer dans l'espace des phases le résultat (4.49). Cette formule indique que le nombre d'états indépendants est égal au volume accessible de l'espace des phases (L^3) ($\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$) divisé par le cube de la constante de Planck $h = 2\pi\hbar$.

En prenant toutes précautions sur les ordres de grandeur à respecter, on peut généraliser ce résultat. Dans un volume arbitraire de l'espace des phases :

$$\Delta^6\mathcal{V} = (\Delta x \Delta y \Delta z) \times (\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z), \quad (4.53)$$

le nombre d'états quantiques indépendants est donné par la relation :

$$\Delta^6\mathcal{N} = \frac{\Delta^6\mathcal{V}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (4.54)$$

Cette formule est capitale pour la mécanique statistique. Nous venons de la déduire à partir de conditions de quantification périodiques. Sa validité est en réalité beaucoup plus générale, mais sa démonstration sort du cadre de ce cours.

On peut vérifier sa précision sur le cas de l'oscillateur harmonique à une dimension de pulsation ω . Calculons le nombre $\mathcal{N}(E_0)$ d'états indépendants d'énergie inférieure à une valeur E_0 donnée, beaucoup plus grande que $\hbar\omega$. Le volume accessible de l'espace des phases est la surface interne d'une ellipse dans le plan $x - p$:

$$\mathcal{N}(E_0) = \int_{E(x,p) \leq E_0} \frac{dx dp}{2\pi\hbar} \quad \text{avec} \quad E(x,p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2. \quad (4.55)$$

Les demi-axes de l'ellipse en x et p sont respectivement $(2E_0/m\omega^2)^{1/2}$ et $(2mE_0)^{1/2}$, et la version à une dimension de (4.54) donne :

$$\mathcal{N}(E_0) \simeq \frac{E_0}{\hbar\omega}. \quad (4.56)$$

Ce résultat est en excellent accord avec le résultat exact que l'on déduit de (4.15), et qui dit que $\mathcal{N}(E_0)$ est l'entier le plus proche de $E_0/\hbar\omega$.

5 Puits double ; la molécule d'ammoniac

5.1 Modèle de la molécule NH_3

Considérons maintenant un problème en apparence semblable, mais dont le contenu physique va se révéler plus subtil. La molécule d'ammoniac NH_3 a la forme d'une pyramide (figure 4.7a) dont l'atome d'azote occupe le sommet et les trois atomes d'hydrogène la base. Soit P le plan des trois hydrogènes, $\mathcal{D}$ la perpendiculaire à P passant par l'atome d'azote et, sur $\mathcal{D}$, x l'abscisse de P par rapport à l'azote pris comme origine. Supposons que la molécule reste toujours pyramidale, que l'azote reste fixe et demandons-nous comment varie l'énergie potentielle $\mathcal{V}(x)$ en fonction de x .

Qualitativement, la variation de l'énergie potentielle $\mathcal{V}(x)$ en fonction de x est la suivante. Pour la position d'équilibre $x = b$, $\mathcal{V}(x)$ passe par un minimum (figure 4.7b). Si nous obligeons x à diminuer, l'énergie croît, passe par un maximum pour $x = 0$, état instable pour lequel les quatre atomes sont dans le même plan. Si x devient négatif, nous avons « retourné » la molécule comme un parapluie. Manifestement il existe un autre minimum pour $x = -b$ et l'énergie $\mathcal{V}(x)$ est symétrique par rapport à l'origine : $\mathcal{V}(x) = \mathcal{V}(-x)$.

Dans la suite, nous allons remplacer le potentiel réel $\mathcal{V}(x)$ par le potentiel carré $V(x)$ en pointillé sur la figure 4.7b.

Dans ce potentiel, qui reproduit les caractéristiques qualitatives de $\mathcal{V}(x)$, nous étudions le mouvement quantique d'une « particule » représentant le mouvement collectif des trois atomes d'hydrogène, en supposant qu'ils restent

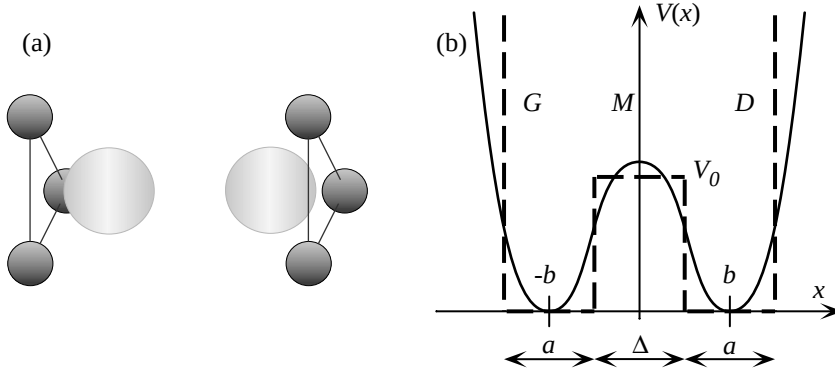


FIG. 4.7: La molécule d'ammoniac : (a) les deux configurations classiques ; (b) potentiel réel (trait plein) et potentiel simplifié (pointillé) décrivant le retournement de la molécule.

dans le même plan. La masse m de la particule est $3m_H$, où m_H est la masse d'un atome d'hydrogène.

5.2 Fonctions d'ondes

Il est simple, en suivant la même procédure qu'au § 3, de trouver les états stationnaires dans ce problème. Limitons-nous au cas $E < V_0$, cas où classiquement la « particule » demeure dans un des deux puits (gauche ou droite), c'est-à-dire où la molécule ne se retourne pas. Les solutions sont sinusoïdales dans les régions G et D et exponentielles dans la région centrale M . Les fonctions d'onde doivent s'annuler pour $x = \pm(b + a/2)$, et les états propres de l'hamiltonien s'écrivent :

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \pm \lambda \sin k(b + a/2 + x) && \text{région } G \\ \psi(x) &= \begin{cases} \mu \cosh Kx & \text{Solution symétrique} \\ \mu \sinh Kx & \text{Solution antisymétrique} \end{cases} && \text{région } M \\ \psi(x) &= \lambda \sin k(b + a/2 - x) && \text{région } D \end{aligned} \quad (4.57)$$

où nous avons posé comme précédemment $K = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$ et $k = \sqrt{2mE}/\hbar$. Ces deux types de solutions sont représentés sur la figure 4.8.

La continuité de la fonction et de sa dérivée aux points $x = \pm(b - a/2)$ donne les conditions :

$$\begin{aligned} \tan ka &= -\frac{k}{K} \coth K(b - a/2) && \text{pour une solution symétrique } \psi_S, \\ \tan ka &= -\frac{k}{K} \tanh K(b - a/2) && \text{pour une solution antisymétrique } \psi_A. \end{aligned}$$

Pour simplifier et comprendre la physique du problème à l'aide de calculs

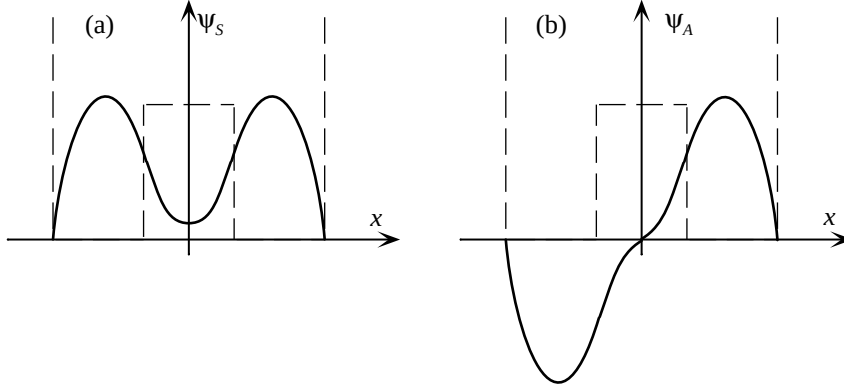


FIG. 4.8: Solution symétrique (a) et solution antisymétrique (b) de plus basse énergie dans le puits double modélisant la molécule d'ammoniac.

simples, plaçons-nous dans le cas où l'énergie E est très petite vis-à-vis de la hauteur V_0 de la barrière $E \ll V_0$, soit $K \sim \sqrt{2mV_0}/\hbar \gg k$. Supposons également que la largeur de la barrière est suffisamment grande pour que $K\Delta \gg 1$ où $\Delta = 2b - a$ est la largeur de la barrière. Ces hypothèses sont satisfaites dans le cas de la molécule d'ammoniac. On a alors :

$$\tan ka \simeq -\frac{k}{K} (1 \pm 2e^{-K\Delta}) \quad , \quad (4.58)$$

où le signe $+$ correspond à ψ_S , le signe $-$ à ψ_A . Cette équation permet de calculer les valeurs quantifiées de ka . Ces valeurs apparaissent sur la construction graphique de la figure 4.9, comme les abscisses des intersections des arcs successifs de $y = \tan ka$ avec deux droites $y = -\varepsilon_A ka$ et $y = -\varepsilon_S ka$. Ces intersections sont situées au voisinage de $ka \sim \pi$. Les deux constantes ε_A et ε_S sont :

$$\varepsilon_A = \frac{1}{Ka} (1 - 2e^{-K\Delta}) \quad \varepsilon_S = \frac{1}{Ka} (1 + 2e^{-K\Delta}) \quad . \quad (4.59)$$

Elles sont proches l'une de l'autre et telles que $\varepsilon_A < \varepsilon_S \ll 1$, puisque $Ka \gg ka \sim \pi$.

5.3 Niveaux d'énergie

Désignons par k_S et k_A les deux valeurs, voisines, de k correspondant aux deux premiers états propres ψ_S et ψ_A de plus faible énergie. La construction graphique de la figure 4.9 montre que :

1. Les deux quantités k_S et k_A sont légèrement inférieures à π/a , valeur du premier nombre d'onde pour le puits G (ou le puits D) de largeur a , supposé infiniment profond.

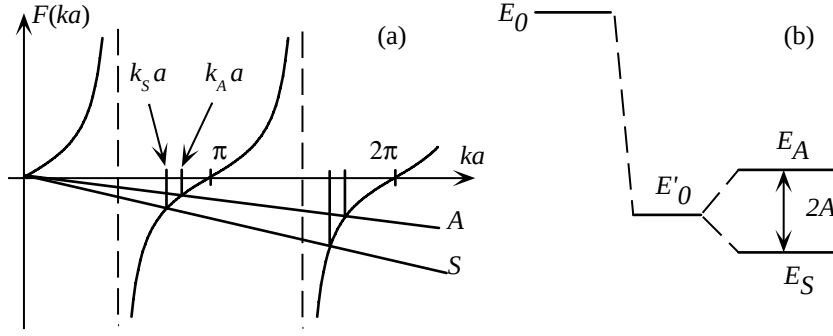


FIG. 4.9: (a) Détermination graphique des niveaux d'énergie dans le double puits ; (b) on voit que les deux premiers niveaux d'énergie sont abaissés par rapport à l'énergie du fondamental d'un puits simple G ou D ($E_0 \rightarrow E'_0$), et qu'il y a un « clivage tunnel » entre ces deux niveaux ($E'_0 \rightarrow E_A$ et E_S).

2. La quantité k_S est légèrement inférieure à k_A ; par conséquent les énergies respectives des deux niveaux les plus bas :

$$E_S = \hbar^2 k_S^2 / 2m \quad E_A = \hbar^2 k_A^2 / 2m \quad (4.60)$$

sont telles que $E_S < E_A$.

Dans notre approximation ($K \gg k$, $Ka \gg 1$) on vérifiera que :

$$k_S \sim \frac{\pi}{a(1 + \varepsilon_S)} \quad k_A \sim \frac{\pi}{a(1 + \varepsilon_A)} , \quad (4.61)$$

avec ε_S et $\varepsilon_A \ll 1$. En rapprochant (4.58), (4.60) et (4.61), on obtient l'énergie moyenne $E'_0 = (E_A + E_S)/2$:

$$E'_0 \simeq \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \left(1 - \frac{2}{Ka} \right) . \quad (4.62)$$

On obtient pour le clivage $E_A - E_S$ des deux niveaux :

$$E_A - E_S \equiv 2A \simeq \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \left[\frac{1}{(1 + \varepsilon_A)^2} - \frac{1}{(1 + \varepsilon_S)^2} \right] \quad (4.63)$$

avec :

$$A \simeq \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \frac{4e^{-K\Delta}}{Ka} . \quad (4.64)$$

Puisque K est approximativement égal à $\sqrt{2m V_0}/\hbar$ dans notre approximation, nous voyons que A décroît *exponentiellement* quand la largeur Δ , ou la hauteur V_0 , de la barrière de potentiel intermédiaire augmentent. On note également que $A = 0$ dans la limite classique $\hbar \rightarrow 0$.

5.4 Effet tunnel et phénomène d'inversion

Dans la situation classique $E < V_0$, la molécule présente son plan d'hydrogènes soit à droite, soit à gauche. Aucun passage $G \leftrightarrow D$ n'est possible. Il y a deux états fondamentaux de même énergie, l'un dans la configuration G , l'autre dans la configuration D . Pour la molécule quantique, les deux états propres en question ici ne sont pas dégénérés. Ils forment un doublet, représenté par deux fonctions symétrique ψ_S et antisymétrique ψ_A . Dans ces deux états, la probabilité de présence de la particule (ou du triangle des hydrogènes) à droite et à gauche (module carré de ψ) est la *même*.

Fait impossible à réaliser classiquement, tant pour ψ_S que ψ_A , cette probabilité n'est pas nulle dans la région médiane M ! Nous retrouvons encore un exemple où une particule peut se trouver dans une région où son énergie totale est inférieure à l'énergie potentielle. Cette pénétration dans une région classiquement interdite entraîne une variation de l'énergie par rapport à celle qu'aurait la « particule », disons désormais la molécule NH_3 , si elle était fixée à droite ou à gauche, c'est-à-dire si V_0 était infini. Il en résulte une diminution de l'énergie moyenne par rapport à celle d'une particule qui serait localisée dans l'un des puits : $E_0 = \hbar^2 \pi^2 / (2ma^2)$. Parce que V_0 est fini, l'existence d'une probabilité de présence non nulle dans la région médiane fait que la molécule « voit » un puits effectif de largeur plus grande que a (typiquement $a + K^{-1}$), d'où l'abaissement $E_0 \rightarrow E'_0$.

La diminution globale est suivie d'un clivage $E'_0 \rightarrow E'_0 \pm A$ en deux sous-niveaux. À l'origine de ce clivage se trouve l'effet tunnel et la possibilité pour la particule de franchir la barrière de potentiel et de passer d'un puits à l'autre. Ce phénomène est d'une grande importance ; on le nomme inversion de la molécule d'ammoniac, et nous allons l'analyser plus en détail.

Les fonctions d'onde ψ_S et ψ_A décrivent des états propres de l'énergie. Nous pouvons les combiner linéairement. Deux combinaisons sont particulièrement intéressantes. Ce sont :

$$\psi_G = (\psi_S - \psi_A)/\sqrt{2} \quad \text{et} \quad \psi_D = (\psi_S + \psi_A)/\sqrt{2} . \quad (4.65)$$

Ces fonctions d'onde décrivent des états où pratiquement toute la probabilité de présence est concentrée à gauche pour ψ_G et à droite pour ψ_D . Elles correspondent aux configurations « classiques » : molécule à droite, molécule à gauche (figure 4.10).

Considérons une fonction d'onde $\psi(x, t)$ qui, à l'instant $t = 0$, est égale à ψ_D et décrit donc une particule localisée « à droite ». Son évolution dans le temps s'écrit :

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_S(x) e^{-iE_S t/\hbar} + \psi_A(x) e^{-iE_A t/\hbar} \right) \\ &= \frac{e^{-iE_S t/\hbar}}{\sqrt{2}} \left(\psi_S(x) + \psi_A(x) e^{-i\omega t} \right) , \end{aligned} \quad (4.66)$$

où nous avons introduit la *fréquence de Bohr* $\hbar\omega = E_A - E_S = 2A$.

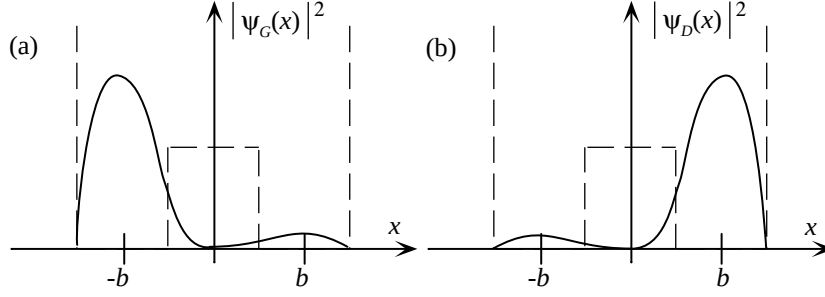


FIG. 4.10: Configurations classiques de la molécule d'ammoniac.

On s'aperçoit qu'au bout du temps $t = \pi/\omega = \pi\hbar/(2A)$, la fonction d'onde $\psi(x, t)$ est proportionnelle, à une phase près, à ψ_G . La particule se trouve donc « à gauche ». Au temps $t = 2\pi/\omega$, la fonction d'onde est proportionnelle à ψ_D , et la molécule se trouve de nouveau dans la configuration « droite ». Autrement dit, la superposition (4.66) représente un état de la molécule qui oscille de droite à gauche à la pulsation ω ! La molécule d'ammoniac ainsi préparée à $t = 0$, se *retourne* périodiquement avec la pulsation ω , ce retournement étant rendu possible par l'effet tunnel. On nomme cela le phénomène *d'inversion* de la molécule d'ammoniac. Il joue un rôle clé dans le principe du maser à ammoniac, que nous verrons au chapitre 6.

La quantité A contrôle la fréquence de cette oscillation. En comparant l'expression (4.64) de A avec la probabilité de passage par effet tunnel trouvée au chapitre 3, § 6.4, on voit que les deux expressions sont semblables, la caractéristique essentielle étant la présence du terme exponentiel. Dans l'ammoniac, la différence d'énergie $2A$ est très petite : $2A \sim 10^{-4}$ eV. La fréquence ν et la période T correspondantes sont :

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{2A}{h} \simeq 24 \text{ GHz} \quad , \quad T = \frac{1}{\nu} = \frac{h}{2A} \simeq 4,2 \cdot 10^{-11} \text{ s} \quad .$$

Comme nous le verrons au chapitre 6, l'oscillation est associée à l'émission ou à l'absorption d'une onde électromagnétique. Dans le cas présent, la longueur d'onde se situe dans le domaine centimétrique ($\lambda \sim 1,25$ cm). Elle est mesurable avec grande précision et constitue une « empreinte digitale » de l'ammoniac. C'est grâce à elle que l'on détecte la présence de cette molécule dans le milieu interstellaire.

6 Applications du modèle du double puits

On peut développer un formalisme similaire à celui qui précède dans quantité de cas, et étendre qualitativement ces résultats à des doubles puits symétriques quelconques. Considérons par exemple le cas de deux atomes

identiques situés à une distance Δ l'un de l'autre. Un électron du cortège de ces atomes « voit » un puits double schématisé sur la figure 4.11. Nous choisissons l'origine des énergies telle que $V \rightarrow 0$ pour $x \rightarrow \infty$. Si Δ est suffisamment grand, on peut en bonne approximation considérer $V \sim 0$ à mi-chemin des deux atomes.

Un électron d'un certain niveau d'énergie $E_0 < 0$ doit, pour passer d'un site à l'autre, franchir une barrière de potentiel de hauteur $-E_0$ et de largeur Δ . On veut calculer en fonction de Δ et de E_0 , l'ordre de grandeur du temps typique T de passage d'un site à l'autre.

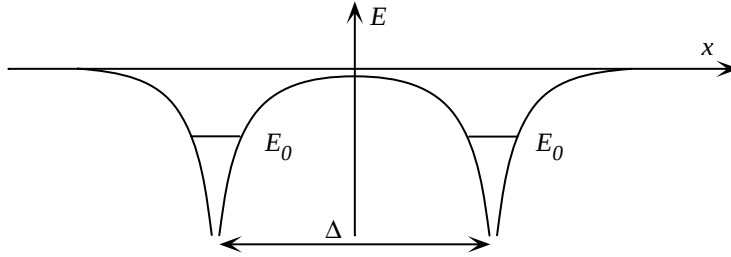


FIG. 4.11: Double puits de potentiel vu par un électron lorsque deux atomes sont séparés d'une distance Δ .

Supposons que l'énergie cinétique E_c de l'électron dans le puits de potentiel soit de l'ordre de $|E_0|$ (pour l'atome d'hydrogène, on trouve exactement $E_c = |E_0|$ par application du théorème du viriel). Dans l'exponentielle de l'effet tunnel, on a $K = \sqrt{2m|E_0|}/\hbar$. L'électron étant lié dans un atome, on a $Ka \sim \pi$ (voir le chapitre 11). Le résultat essentiel du paragraphe précédent, c'est-à-dire la dépendance exponentielle de la fréquence d'oscillation en fonction du paramètre $K\Delta$, demeure valable. On peut donc récrire (4.64) sous la forme $A \sim E_k e^{-K\Delta} \sim |E_0| e^{-K\Delta}$, à un facteur de l'ordre de l'unité près.

Dans une molécule ou dans un solide, les distances interatomiques sont de l'ordre de l'angström. Dans un gaz à température et pression usuelles, elles sont environ dix fois plus grandes (~ 30 Å). Les énergies de liaison des électrons de valence d'un atome sont de quelques eV. On trouve alors :

$$\begin{aligned} \text{Solide : } \Delta &= 2 \text{ Å} ; |E_0| = 4 \text{ eV} & A &= 1 \text{ eV} ; T = 10^{-15} \text{ seconde} , \\ \text{Gaz : } \Delta &= 30 \text{ Å} ; |E_0| = 4 \text{ eV} & A &= 10^{-12} \text{ eV} ; T = 10^{-3} \text{ seconde} . \end{aligned}$$

On voit que le passage par effet tunnel est important pour les électrons de valence dans les molécules et les solides. Ces électrons sautent très rapidement d'un site à l'autre, ils sont complètement délocalisés dans la structure. A l'inverse, ce même phénomène est tout à fait négligeable dans le cas des gaz. En effet, en raison de l'agitation thermique, deux molécules dans un gaz ne restent à une distance de 30 Å que pendant un temps inférieur à 10^{-10} s. Les oscillations dues à l'effet tunnel ont une période de l'ordre de 10^{-3} s et

ne peuvent pas avoir d'effet appréciable sur une échelle de temps aussi faible. Dans un gaz, l'idée que chaque électron appartient à une molécule donnée est parfaitement justifiée.

L'élément essentiel de ces discussions réside dans le fait que A varie *exponentiellement*, donc très rapidement, avec Δ et $K = \sqrt{2m|E_0|}/\hbar$. Cela explique que, d'un système à l'autre, les temps caractéristiques sont extrêmement variables. On se convaincra que pour un système où la valeur de $K\Delta$ est un tant soit peu élevée, le temps T peut être extraordinairement long. C'est le cas des systèmes macroscopiques, ou classiques, pour lesquels le temps T est si (incroyablement) grand que l'on peut dire en toute confiance que si une particule est à droite à l'instant initial, elle y reste indéfiniment.

Le cas particulièrement intéressant de NH_3 et des molécules semblables ND_3 , PH_3 , AsH_3 , etc. est traité en détail par Townes et Schawlow² qui donnent la forme de potentiels plus réalistes et précis pour toute cette physique. Passons par exemple de NH_3 à AsH_3 :

$$\begin{array}{ll} \text{NH}_3 & : \quad V_0 = 0,25 \text{ eV} , \quad b = 0,4 \text{ \AA} : \quad \nu_0 = 2,4 \cdot 10^{10} \text{ Hz} , \\ \text{AsH}_3 & : \quad V_0 = 1,5 \text{ eV} , \quad b = 2 \text{ \AA} : \quad \nu_0 = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ Hz} . \end{array}$$

Un changement d'un facteur 6 dans V_0 et d'un facteur 5 dans b produit une décroissance spectaculaire de la fréquence d'inversion, de 18 ordres de grandeur ! Ainsi pour AsH_3 , la période est d'une inversion tous les deux ans, ce qui n'est pas mesurable ; on peut seulement l'estimer théoriquement. Autrement dit, AsH_3 , qui semble différer relativement peu de NH_3 , se comporte comme un édifice classique du point de vue du phénomène qui nous a intéressés ici, simplement parce que l'arsenic est un atome 5 fois plus gros que l'azote.

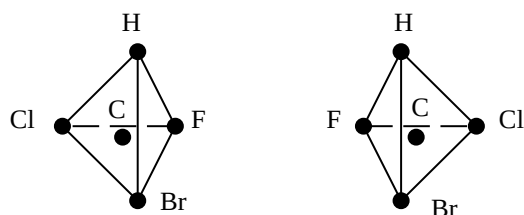


FIG. 4.12: Deux isomères optiques : peut-on détecter l'oscillation tunnel entre ces configurations ?

La stabilité de systèmes n'ayant pas de propriété de symétrie définie apparaît fréquemment à l'échelle microscopique. Citons, parmi beaucoup d'exemples, le cas des isomères optiques en chimie organique. L'exemple le plus simple en est la molécule CHClFBr . La structure tétraédrique des liaisons du carbone fait que deux configurations non superposables de cette molécule

²C.H. Townes et A.L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, chapitre 12, McGraw-Hill.

peuvent exister. Elles sont représentées sur la figure 4.12 et sont appelées isomères optiques. De tels types de molécules ont des propriétés optiques (pouvoir rotatoire), chimiques, et biologiques différentes.

La situation étant en tous points semblable à celle de la molécule NH_3 , la molécule devrait osciller d'une configuration à l'autre. Or ces deux types de molécules sont parfaitement stables en pratique. L'explication est que le temps T d'oscillation est extrêmement grand dans ce cas et que l'on ne peut pas détecter cette oscillation.

Pour en savoir plus

- La démarche de Planck pour expliquer le spectre du corps noir est présentée en détail par J. Mehra et H. Reichenberg, *The Historical Development of Quantum Theory*, volume 1, chapitre 1, Springer-Verlag (1982).
- Le principe et les applications du piège de Penning sont présentés par L.S. Brown et G. Gabrielse, *Geonium theory : Physics of a single electron or ion in a Penning trap*, Rev. Mod. Phys. **58**, p. 223 (1986). Voir aussi G. Gabrielse, *Des antiprotons ultra-froids*, Pour la Science, février 1993.
- Potentiels carrés en physique des semi-conducteurs : M.A. Reed, *Les boîtes quantiques*, Pour la Science p. 79, mars 1993 ; L.L. Chang et L. Esaki, *Semiconductor Quantum Heterostructures*, Physics Today, **45**, p. 36 (1992) ; E. Rosencher, *Les puits quantiques et la détection infra-rouge*, La Recherche, p. 1270, novembre 1992 ; E. Rosencher et B. Vinter, *Optoélectronique*, Masson (Paris, 1998) ; C. Weisbuch, *L'invention des puces électroniques*, La Recherche p. 18, décembre 2000.

Exercices

1. Relations d'incertitude pour l'oscillateur harmonique. A partir des relations de récurrence des fonctions de Hermite (4.18), montrer que, dans un état d'énergie E_n donné par (4.16) on a $\langle x \rangle = \langle p \rangle = 0$. Calculer $\langle x^2 \rangle$ et $\langle p^2 \rangle$ et montrer que l'énergie de point zéro $\hbar\omega/2$ est indispensable pour préserver les relations d'incertitude.

2. Evolution d'un oscillateur unidimensionnel. Soit un oscillateur harmonique d'hamiltonien $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + m\omega^2 \hat{x}^2/2$ et ses deux premières fonctions d'onde normalisées $\phi_0(x)$ et $\phi_1(x)$. Considérons un système qui à $t = 0$ est décrit par la fonction d'onde :

$$\psi(x, t = 0) = \cos \theta \phi_0(x) + \sin \theta \phi_1(x) \quad \text{avec} \quad 0 \leq \theta < \pi.$$

- a. Quelle est la fonction d'onde $\psi(x, t)$ à l'instant t ?
- b. Calculer les valeurs moyennes $\langle E \rangle$, $\langle E^2 \rangle$ et $\Delta E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$. Expliquer leur dépendance en temps.
- c. Calculer l'évolution dans le temps de $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$ et Δx .

3. Oscillateur harmonique à trois dimensions. On considère une particule de masse m à trois dimensions et l'hamiltonien $\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2m + m\omega^2\hat{\mathbf{r}}^2/2$ où $\hat{\mathbf{r}}^2 = \hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2$.

- Quels sont les niveaux d'énergie et leur dégénérescence ?
- Que deviennent ces résultats pour un potentiel anisotrope

$$V = m(\omega_1^2 x^2 + \omega_2^2 y^2 + \omega_3^2 z^2)/2 \quad ?$$

4. Puits infini à 1 dimension. Soit un puits infini de largeur a : $V(x) = 0$ pour $0 < x < a$ et $V = \infty$ autrement.

- Montrer que dans l'état propre $\psi_n(x)$, on a $\langle x \rangle = a/2$ et $\Delta x^2 = a^2(1 - 6/n^2\pi^2)/12$.
- Soit la fonction d'onde $\psi(x) = Ax(a - x)$.
 - Quelle est la probabilité p_n de trouver la particule dans le n -ième état propre de l'énergie ?
 - Calculer, à partir de ces probabilités, les valeurs moyennes $\langle E \rangle$ et $\langle E^2 \rangle$ pour cette fonction d'onde.

On rappelle que $\sum_{k=0}^{\infty} (2k+1)^{-2n} = \pi^2/8$ pour $n = 1$, $\pi^4/96$ pour $n = 2$, $\pi^6/960$ pour $n = 3$.

- Vérifier, en appliquant sans précaution le principe sur les observables, c'est-à-dire $\hat{H}^2 = (\hbar^2/2m)^2 d^4/dx^4$ dans la définition de $\langle E^2 \rangle$, que l'on obtient le résultat absurde $\Delta E^2 < 0$. Quelle en est la raison ?

5. États isotropes de l'atome d'hydrogène. Les niveaux d'énergie des états à symétrie sphérique de l'atome d'hydrogène s'obtiennent par le calcul à une dimension suivant. On considère un électron de masse m dans un potentiel $V(x)$ tel que : $V = \infty$ si $x \leq 0$, $V = -A/x$ si $x > 0$, où $A = q^2/4\pi\epsilon_0$, et q est la charge élémentaire. On posera $\alpha = q^2/(4\pi\epsilon_0\hbar c) = 1/137$ (constante sans dimension) où c est la vitesse de la lumière.

- Montrer que la fonction d'onde $\psi(x) = C x e^{-x/a}$ pour $x \geq 0$ et $\psi(x) = 0$ pour $x < 0$, est fonction propre de l'hamiltonien pour une valeur de a que l'on déterminera. Calculer la valeur propre E correspondante. On exprimera E et a en fonction de m , α , $\hbar$ et c .
- Calculer numériquement E et a .
On pourra prendre $mc^2 = 5,11 \cdot 10^5$ eV et $\hbar c = 197$ eV nm.
- Déterminer la constante de normalisation C en fonction de a .
- Calculer la valeur moyenne de $1/x$ dans l'état $|\psi\rangle$ et en déduire la valeur moyenne de l'énergie potentielle. Calculer la valeur moyenne de l'énergie cinétique. Quelle relation, valable en mécanique classique, y a-t-il entre ces deux quantités ?

6. Potentiels δ .

- a. Soit une particule de masse m placée dans le potentiel à une dimension $V(x) = \alpha \delta(x)$, $\alpha < 0$. On s'intéresse aux états liés $E < 0$.
- (i) En supposant (ce que l'on peut démontrer) que la fonction d'onde est continue en $x = 0$, écrire la relation donnant la discontinuité de sa dérivée en intégrant l'équation de Schrödinger de $x = -\varepsilon$ à $x = +\varepsilon$.
 - (ii) Combien y a-t-il d'états liés, de quelle énergie? On posera $K = \sqrt{-2mE}/\hbar$ et $\lambda_0 = -\hbar^2/m\alpha$. Donner l'expression de la fonction d'onde.
- b. Soit un double potentiel δ :

$$V(x) = \alpha (\delta(x + d/2) + \delta(x - d/2)) \quad .$$

- (i) Écrire la forme générale des fonctions d'onde pour les états liés. Quelle est la condition de quantification?
- (ii) Discuter le nombre d'états liés en fonction de la distance d .

7. Localisation des électrons atomiques internes. Estimer pour un solide le temps de passage par effet tunnel d'un site à l'autre des électrons internes très liés d'un atome complexe ($E_0 = -1$ keV).

Chapitre 5

Principes de la mécanique quantique

Le silence éternel de ces espaces infinis m'effraie.

Blaise Pascal

Fondée sur les idées de Louis de Broglie, la mécanique ondulatoire n'acquiesça le rang de théorie respectable qu'en 1926 avec des travaux de Schrödinger. Mais dès 1924, Heisenberg, dans une inspiration étonnante et largement imprégnée d'idées philosophiques¹, avait développé un cadre théorique un peu mystérieux, dont les résultats étaient étonnants. Max Born reconnut rapidement, dans la *multiplication symbolique* que Heisenberg avait introduite, les règles du calcul matriciel et, au début de 1925, l'École de Göttingen (Heisenberg, Born, Jordan, auxquels se joignait Pauli) avait posé les bases de la *mécanique des matrices* à laquelle était donnée, pour la première fois, le nom de *Quanten Mechanik*. A la suite d'une conférence de Heisenberg à Cambridge, en juillet 1925, Dirac avait développé indépendamment pendant l'été 1925 sa propre formulation de la théorie, fondée sur la propriété de non commutativité des grandeurs quantiques, formulation équivalente à celle de l'École de Göttingen mais plus générale et plus élégante.

La polémique qui régnait entre les tenants des deux types de théories quantiques – *théorie matricielle* et *théorie ondulatoire* – cessa lorsque Schrödinger, à la fin de 1926, puis Dirac, au début de 1927, montrèrent l'équivalence des deux approches. Le concept unificateur était celui d'*espace de Hilbert*, et les fondements mathématiques de la théorie telle que nous la pratiquons furent posés par Hilbert et Von Neumann en 1927. C'est cette démarche unificatrice qui nous intéresse ici. Elle aboutit à une formulation beaucoup plus claire des principes fondamentaux de la théorie.

Pour ce qui concerne le mouvement d'une particule dans l'espace, il ne s'agit que d'une autre formulation de la théorie, dans un langage mathématique plus simple. Mais cette refonte se révélera comme un progrès considérable sur le plan conceptuel. Elle permettra par exemple l'extension de la théorie à des

¹On ne peut parler que de ce qui est *mesurable* : la position et l'intensité des raies spectrales, et non de la position et de la vitesse d'un électron dans un atome.

systèmes n'ayant pas d'analogue classique, tout en simplifiant de nombreux problèmes, en mettant davantage en relief les structures et les paramètres importants.

Après avoir introduit la notion essentielle de *vecteur d'état*, rappelé quelques propriétés des espaces hilbertiens, et adopté les notations de Dirac, nous aboutirons de façon naturelle aux matrices de Heisenberg. Puis, revenant sur certaines propriétés des observables et des grandeurs physiques, nous poserons les postulats généraux de la mécanique quantique.

1 Espace de Hilbert

1.1 Le vecteur d'état

Les fonctions d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ introduites en mécanique ondulatoire ont pour propriété mathématique fondamentale d'appartenir à un *espace de Hilbert* $\mathcal{E}_H$. Pour une particule en mouvement dans l'espace à trois dimensions, l'espace $\mathcal{E}_H$ est celui des fonctions de carré sommable $\mathcal{L}^2(R^3)$ définies sur R^3 .

La description de l'état de la particule par la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ n'est pas unique. La transformée de Fourier $\varphi(\mathbf{p}, t)$ constitue une description équivalente de cet état puisque $\psi(\mathbf{r}, t)$ et $\varphi(\mathbf{p}, t)$ sont en relation bi-univoque. Nous verrons qu'il existe en fait une infinité d'autres descriptions équivalentes de cet état. La situation est semblable à celle de la géométrie où une infinité de coordonnées peuvent représenter un même point selon la base choisie. Il s'agit de différentes *représentations*, ou *réalisations*, d'un même être mathématique, dans notre cas, un vecteur de cet espace de Hilbert $\mathcal{E}_H$ en question. Nous dirons dorénavant que le système est décrit à tout instant par un *vecteur d'état* que l'on écrit, suivant les notations introduites par Dirac :

$$|\psi(t)\rangle \quad \text{qui est un élément de l'espace de Hilbert } \mathcal{E}_H \quad . \quad (5.1)$$

Dirac appelle ces vecteurs des *kets*.

C'était précisément l'idée géniale des mathématiciens du début du XX^e siècle, comme Banach, Fréchet et Hilbert, d'employer un langage géométrique pour résoudre des problèmes d'analyse en considérant des fonctions comme des *vecteurs* d'espaces appropriés. Le point de départ se situe dans les travaux de Fourier, un siècle auparavant.

1.2 Produit scalaire et notations de Dirac

Un espace de Hilbert $\mathcal{E}_H$ est un espace vectoriel sur le corps des complexes muni d'un produit scalaire hermitien défini positif. Dans ce livre, nous supposons $\mathcal{E}_H$ complet (toute suite de Cauchy converge) et séparable (il existe une suite partout dense dans $\mathcal{E}_H$).

Le produit scalaire hermitien de $|\psi_1\rangle$ par $|\psi_2\rangle$ est noté $\langle\psi_2|\psi_1\rangle$. Il possède la symétrie hermitienne :

$$(\langle\psi_2|\psi_1\rangle)^* = \langle\psi_1|\psi_2\rangle .$$

Il est linéaire en $|\psi_1\rangle$ et anti-linéaire² en $|\psi_2\rangle$. La norme d'un vecteur, notée $||\psi\rangle||$ ou $||\psi||$, est définie par

$$||\psi|| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle} .$$

Par définition, en raison de l'interprétation probabiliste, la norme d'un vecteur d'état est égale à un :

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 1 \quad . \quad (5.2)$$

1.3 Exemples

Dans un espace de Hilbert de dimension finie n (appelé aussi espace Hermitien), les vecteurs peuvent se représenter par des matrices colonnes :

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix} \quad |v\rangle = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} , \quad (5.3)$$

où les u_i et v_i sont des nombres complexes. Le produit scalaire $\langle v|u\rangle$ est alors simplement :

$$\langle v|u\rangle = \sum_{i=1}^n v_i^* u_i , \quad (5.4)$$

c'est-à-dire le produit de la matrice ligne

$$(v_1^*, v_2^*, \dots, v_n^*) \quad (5.5)$$

par la matrice colonne $|u\rangle$.

Dans l'espace $\mathcal{L}^2(R^3)$, de dimension infinie, le produit scalaire de $|\psi_1\rangle$ par $|\psi_2\rangle$ est défini par :

$$\langle\psi_2|\psi_1\rangle = \int \psi_2^*(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}) d^3r . \quad (5.6)$$

1.4 Bras et kets

On peut montrer qu'il y a une correspondance bi-univoque entre l'espace $\mathcal{E}_H$ et son dual $\mathcal{E}_H^*$, ensemble des formes linéaires continues définies sur $\mathcal{E}_H$. Les notations de Dirac consistent à tirer parti de cet isomorphisme de la manière suivante :

- A tout ket $|\phi\rangle$ de $\mathcal{E}_H$, on associe un élément de $\mathcal{E}_H^*$ noté $\langle\phi|$ et appelé *bra*.

²L'écriture des physiciens et celle des mathématiciens sont malheureusement différentes. Le complexe conjugué de z est noté $\bar{z}$ dans les livres de mathématiques et z^* ici. De même, les mathématiciens écrivent souvent les produits scalaires hermitiens en sens opposé : $(\psi_1|\psi_2)$ est linéaire à gauche et antilinéaire à droite.

- L'action du bra $\langle\phi|$ sur un ket quelconque $|\psi\rangle$ est égal au produit scalaire de $|\psi\rangle$ par $|\phi\rangle$:

$$\langle\phi|(|\psi\rangle) = \langle\phi|\psi\rangle .$$

Les notations de Dirac constituent donc une règle de syntaxe commode, qui s'identifie en dimension finie aux règles du calcul matriciel rappelées en (5.3,5.4), le bra $\langle v|$ n'étant autre que (5.5) dans ce cas. Avec ces notations, le bra $\langle\phi|$ agit sur le ket $|\psi\rangle$ pour donner un crochet ou *bracket*, égal au produit scalaire $\langle\phi|\psi\rangle$.

2 Opérateurs dans l'espace de Hilbert

2.1 Éléments de matrice d'un opérateur

Considérons un opérateur linéaire $\hat{A}$, application linéaire de l'espace de Hilbert $\mathcal{E}_H$ dans lui-même. Il transforme un ket donné $|\psi\rangle$ en un autre ket $\hat{A}|\psi\rangle$ de $\mathcal{E}_H$. Nous serons amenés fréquemment à considérer le produit scalaire de $\hat{A}|\psi\rangle$ avec un autre ket $|\phi\rangle$, soit :

$$\langle\phi|(\hat{A}|\psi\rangle) . \quad (5.7)$$

a) Opérateurs en dimension finie. Plaçons-nous tout d'abord en dimension finie n . L'opérateur $\hat{A}$ est une matrice carrée $n \times n$ et l'expression ci-dessus s'interprète de la manière suivante. On effectue d'abord le produit de la matrice carrée $n \times n$ par le vecteur colonne $|\psi\rangle$, ce qui donne un autre vecteur colonne, puis on effectue le produit scalaire de ce dernier avec le vecteur ligne $\langle\phi|$. Mais on sait que le produit matriciel est associatif ; on pourrait tout aussi bien effectuer d'abord l'opération :

$$(\langle\phi|\hat{A})|\psi\rangle ,$$

c'est-à-dire calculer d'abord le produit de la matrice ligne $\langle\phi|$ par la matrice carrée représentant $\hat{A}$, ce qui donne une autre matrice ligne, et faire le produit scalaire de celle-ci par la matrice colonne $|\psi\rangle$. En d'autres termes, en dimension finie, du fait de l'associativité du produit de matrices, les parenthèses de (5.7) n'ont pas de raison d'être et on pose donc :

$$\langle\phi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\phi|(\hat{A}|\psi\rangle) = (\langle\phi|\hat{A})|\psi\rangle . \quad (5.8)$$

La quantité $\langle\phi|\hat{A}|\psi\rangle$ est l'élément de matrice de $\hat{A}$ entre ϕ et ψ .

b) Opérateurs en dimension infinie. En dimension infinie, nous utiliserons le même type de simplification bien que des pathologies soient susceptibles d'apparaître pour certains opérateurs $\hat{A}$. Notre utilisation d'une écriture semblable à (5.8) est justifiée dans l'appendice C.

Dans la suite, nous mentionnerons parfois les difficultés de rigueur qui résultent de la manipulation des opérateurs en dimension infinie, mais nous les

oublierons la plupart du temps. Un exposé rigoureux, parfaitement possible, serait simplement trop lourd.

c) Valeur moyenne d'un opérateur. Soit un vecteur d'état $|\psi\rangle$. La valeur moyenne d'un opérateur $\hat{A}$ dans l'état $|\psi\rangle$ (supposé désormais normé, cf. (5.2)) est définie par :

$$\langle a \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle . \quad (5.9)$$

2.2 Opérateurs adjoints et opérateurs hermitiens

Soit $\hat{A}$ un opérateur agissant dans $\mathcal{E}_H$. L'opérateur *adjoint* (ou conjugué hermitique) de $\hat{A}$, noté $\hat{A}^\dagger$, est défini par :

$$\langle \psi_2 | \hat{A}^\dagger | \psi_1 \rangle = (\langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_2 \rangle)^* \quad \text{pour tout couple } |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle \text{ de } \mathcal{E}_H . \quad (5.10)$$

Un opérateur $\hat{A}$ est *hermitien* ou *auto-adjoint* si :

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger . \quad (5.11)$$

Si $\hat{A}$ est auto-adjoint, la *valeur moyenne* de l'observable $\hat{A}$, définie en (5.9), est *réelle* :

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \Rightarrow \langle a \rangle = \langle a \rangle^* . \quad (5.12)$$

Exemples

1. En dimension finie, un opérateur est hermitien si et seulement si sa matrice $[A_{ij}]$ dans une base orthonormée vérifie $A_{ij} = A_{ji}^*$.
2. Plaçons-nous en dimension infinie, dans $\mathcal{L}^2(R)$, et considérons l'opérateur *position* $\hat{x}$ introduit au chapitre 3 : si $\psi(x)$ est la fonction d'onde correspondant au ket $|\psi\rangle$, $x\psi(x)$ est la fonction d'onde correspondant à $\hat{x}|\psi\rangle$. On trouve alors :

$$\begin{aligned} \langle \psi_2 | \hat{x}^\dagger | \psi_1 \rangle &= (\langle \psi_1 | \hat{x} | \psi_2 \rangle)^* = \left(\int \psi_1^*(x) x \psi_2(x) dx \right)^* \\ &= \int \psi_2^*(x) x \psi_1(x) dx = \langle \psi_2 | \hat{x} | \psi_1 \rangle \end{aligned}$$

L'opérateur position est donc hermitien.

Considérons maintenant l'opérateur impulsion $\hat{p}_x$. On sait, d'après les résultats du chapitre 3, que cet opérateur correspond à $\hbar/i$ fois la dérivation par rapport à x . En d'autres termes, si la fonction d'onde $\psi(x)$ correspond au ket $|\psi\rangle$, alors $(\hbar/i)(d\psi/dx)$ correspond à $\hat{p}_x|\psi\rangle$. On a alors :

$$\begin{aligned} \langle \psi_2 | \hat{p}_x^\dagger | \psi_1 \rangle &= (\langle \psi_1 | \hat{p}_x | \psi_2 \rangle)^* = \left(\int \psi_1^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi_2}{\partial x} d^3r \right)^* \\ &= -\frac{\hbar}{i} \int \frac{\partial \psi_2^*}{\partial x} \psi_1 d^3r . \end{aligned}$$

Cela donne, après une intégration par parties :

$$\langle \psi_2 | \hat{p}_x^\dagger | \psi_1 \rangle = \frac{\hbar}{i} \int \psi_2^* \frac{\partial \psi_1}{\partial x} d^3r = \langle \psi_2 | \hat{p}_x | \psi_1 \rangle . \quad (5.13)$$

L'opérateur impulsion est donc lui aussi hermitien (on notera que le facteur i joue un rôle essentiel).

2.3 Vecteurs propres et valeurs propres

Un vecteur non nul $|\psi_a\rangle$ est *vecteur propre* de l'opérateur $\hat{A}$ si :

$$\hat{A}|\psi_a\rangle = a_\alpha |\psi_a\rangle . \quad (5.14)$$

Le nombre a_α est la *valeur propre* associée à ce vecteur propre.

En écrivant (5.12) avec $|\psi\rangle = |\psi_\alpha\rangle$ on voit que les valeurs propres a_α d'opérateurs hermitiens sont *réelles*. En outre, si $|\psi_\alpha\rangle$ et $|\psi_\beta\rangle$ sont deux vecteurs propres d'un opérateur hermitien correspondant à des valeurs propres différentes a_α et a_β , ils sont orthogonaux. On a en effet :

$$\begin{aligned} \langle \psi_\alpha | \hat{A} | \psi_\beta \rangle &= \langle \psi_\alpha | \left(\hat{A} | \psi_\beta \rangle \right) = a_\beta \langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle \\ &= \left(\langle \psi_\alpha | \hat{A} \right) | \psi_\beta \rangle = a_\alpha \langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle , \end{aligned}$$

qui entraîne $\langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle = 0$ si $a_\alpha \neq a_\beta$.

2.4 Résumé : règles de syntaxe dans le formalisme de Dirac

1. Lorsqu'un bra se trouve à gauche d'un ket, ils se *contractent* pour donner un nombre :

$$(\langle \psi_2 |)(| \psi_1 \rangle) = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle .$$

2. Le conjugué hermitique d'une expression s'obtient :

- en renversant l'ordre des termes,
- et en transformant :
 - (a) les opérateurs en leurs adjoints,
 - (b) les kets en bras et réciproquement,
 - (c) les nombres en leurs complexes conjugués.

Ainsi, le conjugué hermitique de : $\lambda |\phi\rangle \langle \psi | \hat{A}^\dagger \hat{B}$ est $\lambda^* \hat{B}^\dagger \hat{A} |\psi\rangle \langle \phi|$.

3 Le théorème spectral

3.1 Bases hilbertiennes

En mécanique quantique non relativiste, les espaces de Hilbert utilisés sont toujours séparables, ce qui entraîne l'existence de bases hilbertiennes dénombrables. Prenons l'exemple de l'espace $\mathcal{L}^2(R)$. La famille $\{\phi_n\}$ des fonctions

de Hermite définies au chapitre 4, équation (4.13) :

$$\phi_n(x) = c_n e^{x^2/2} \left(\frac{d}{dx} \right)^n e^{-x^2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (5.15)$$

constitue une *base hilbertienne* de cet espace. On a notamment :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi_n^*(x) \phi_m(x) dx = \delta_{n,m} \quad . \quad (5.16)$$

Toute fonction $\psi(x) \in \mathcal{L}^2(R)$ peut se développer sur cette base :

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \phi_n(x) \quad \text{avec} \quad C_n = \int \phi_n^*(x) \psi(x) dx \quad . \quad (5.17)$$

Notons qu'il y a généralement une infinité de coefficients C_n non nuls.

De façon plus formelle et générale, soit une base hilbertienne $\{|n\rangle, n = 1, 2, \dots\}$ avec :

$$\langle m|n\rangle = \delta_{n,m} \quad . \quad (5.18)$$

Tout ket $|\psi\rangle$ ou bra $\langle\psi|$ se décompose sur cette base selon :

$$|\psi\rangle = \sum_n C_n |n\rangle \quad \langle\psi| = \sum_n C_n^* \langle n| \quad (5.19)$$

avec $C_n = \langle n|\psi\rangle$ et $C_n^* = \langle\psi|n\rangle$. On a donc $\langle\psi|\psi\rangle = \sum_n |C_n|^2$. On remarque que l'ensemble des coordonnées $\{C_n\}$ dans la base $\{|n\rangle\}$ définit entièrement $|\psi\rangle$ (ou $\psi(x)$). Cet ensemble constitue par conséquent une nouvelle représentation de l'état $|\psi\rangle$ comme nous l'annonçons plus haut. De plus, si $|\psi\rangle = \sum_n C_n |n\rangle$ et $|\chi\rangle = \sum_n B_n |n\rangle$, alors :

$$\langle\chi|\psi\rangle = \sum_n B_n^* C_n \quad . \quad (5.20)$$

3.2 Projecteurs et relation de fermeture

L'expression $|u\rangle\langle v|$ définit un opérateur si l'on utilise la règle de multiplication d'un bra par un ket. En effet :

$$(|u\rangle\langle v|)|\psi\rangle = |u\rangle\langle v|\psi\rangle = \lambda|u\rangle, \quad (5.21)$$

où λ est le nombre complexe $\langle v|\psi\rangle$. Soit une base hilbertienne $\{|n\rangle, n = 1, 2, \dots\}$. L'opérateur

$$\hat{P}_n = |n\rangle\langle n| \quad (5.22)$$

est l'opérateur de projection ou *projecteur* sur l'état $|n\rangle$. En effet, $\hat{P}_n^2 = \hat{P}_n$ et

$$\hat{P}_n|\psi\rangle = (|n\rangle\langle n|)|\psi\rangle = \langle n|\psi\rangle|n\rangle = C_n|n\rangle. \quad (5.23)$$

Par extension, soit un sous-espace $\mathcal{E}_\nu$ de $\mathcal{E}_H$ engendré par un sous-ensemble $\{|n\rangle, n \in \{\nu\}\}$ de vecteurs de base. On définit le projecteur $\hat{P}_\nu$ sur ce sous-espace :

$$\hat{P}_\nu = \sum_{n \in \{\nu\}} \hat{P}_n \quad . \quad (5.24)$$

La projection de $|\psi\rangle$ sur l'espace tout entier est le vecteur $|\psi\rangle$ lui-même. Par conséquent, on a l'importante *relation de fermeture*, ou *décomposition de l'identité* :

$$\sum_{\text{tous les } n} \hat{P}_n = \sum_{\text{tous les } n} |n\rangle\langle n| = \hat{I} \quad , \quad (5.25)$$

où $\hat{I}$ est l'opérateur identité.

3.3 Décomposition spectrale d'un opérateur

Considérons un opérateur auto-adjoint $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$, l'ensemble de ses valeurs propres $\{a_\alpha, \alpha = 1, 2, \dots\}$, et les vecteurs propres normalisés correspondants :

$$\hat{A}|\alpha, r\rangle = a_\alpha |\alpha, r\rangle \quad . \quad (5.26)$$

On rappelle que les valeurs propres a_α sont réelles puisque $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$, et que deux vecteurs propres correspondant à des valeurs propres différentes sont orthogonaux. Par convention, deux indices α et β différents correspondent à deux valeurs propres distinctes $a_\alpha \neq a_\beta$. Pour l'écriture des vecteurs propres, nous introduisons un paramètre r supplémentaire car le sous-espace propre correspondant à la valeur propre a_α peut être de dimension $n_\alpha > 1$, r prenant alors les valeurs $r_\alpha = 1, 2, \dots, n_\alpha$. Dans le cas où $n_\alpha > 1$, on dit que la valeur propre a_α est *dégénérée* avec *degré de dégénérescence* n_α . Nous supposons que ces vecteurs sont orthonormés :

$$\langle \beta, r' | \alpha, r \rangle = \delta_{\alpha, \beta} \delta_{r, r'} \quad . \quad (5.27)$$

Nous utiliserons constamment le théorème fondamental de l'analyse hilbertienne, appelé *théorème spectral*, dû à Frédéric Riesz :

L'ensemble $\{|\alpha, r_\alpha\rangle\}$ des vecteurs propres orthonormés d'un opérateur auto-adjoint forme une base hilbertienne de $\mathcal{E}_H$.

Conséquences :

i) Tout vecteur $|\psi\rangle$ peut être décomposé sur la base des vecteurs propres de $\hat{A}$, $\{|\alpha, r_\alpha\rangle\}$. De façon équivalente, on a une décomposition de l'identité :

$$\hat{I} = \sum_{\alpha} \sum_{r=1}^{n_\alpha} |\alpha, r\rangle\langle \alpha, r| \quad . \quad (5.28)$$

ii) L'opérateur $\hat{A}$ a une *décomposition spectrale*, c'est-à-dire que l'on peut l'écrire :

$$\hat{A} = \sum_{\alpha} \sum_{r=1}^{n_\alpha} a_\alpha |\alpha, r\rangle\langle \alpha, r| \quad . \quad (5.29)$$

Cette formulation du théorème spectral n'est correcte que dans les espaces de dimension finie. Dans les espaces infinis, on doit la rendre plus précise, et elle repose sur les propriétés (5.28) et (5.29). Il est commode de travailler avec l'énoncé ci-dessus, car le fait de prendre en compte les questions de rigueur mathématique ne change pas les conclusions physiques auxquelles nous allons aboutir.

3.4 Représentations matricielles

Considérons une base hilbertienne $\{|n\rangle$, $n = 1, 2, \dots\}$ et reprenons les formules (5.19) et (5.20). Le vecteur $|\psi\rangle$ (resp. $\langle\psi|$) est représenté dans cette base par un vecteur colonne (resp. un vecteur ligne) possiblement infini :

$$|\psi\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \langle\psi| \Leftrightarrow (C_1^*, C_2^*, \dots) \quad . \quad (5.30)$$

De même, tout opérateur $\hat{A}$ est représenté dans cette base par la *matrice* d'éléments $A_{n,m}$:

$$A_{n,m} = \langle n|\hat{A}|m\rangle \quad . \quad (5.31)$$

En effet, si $|\chi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$, et si $\{B_n\}$ et $\{C_n\}$ sont les coefficients du développement de $|\chi\rangle$ et $|\psi\rangle$, on a :

$$B_n = \langle n|\chi\rangle = \langle n|(\hat{A}|\psi\rangle) \quad , \quad (5.32)$$

d'où, en reportant dans le développement de $|\psi\rangle$:

$$B_n = \sum_m \langle n|\hat{A}|m\rangle C_m \quad . \quad (5.33)$$

Exemple : Soit un oscillateur harmonique de masse m et de pulsation ω . La représentation matricielle des opérateurs $\hat{x}$ et $\hat{p}$ dans la base des fonctions propres de l'énergie s'obtient aisément à partir des relation de récurrence (4.18) des fonctions de Hermite. On trouve :

$$\hat{x} \Rightarrow \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad , \quad (5.34)$$

$$\hat{p} \Rightarrow -i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ -\sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad . \quad (5.35)$$

Dans cette base, la matrice représentative de l'hamiltonien est *diagonale*.

Nous avons devant les yeux deux exemples des matrices (infinies) que, dans son intuition géniale, Heisenberg avait introduites dès 1924. Les quelques pages qui précèdent constituent un reflet du travail d'unification des mécaniques ondulatoire et matricielle fait par Schrödinger et par Dirac.

4 Mesure d'une grandeur physique

Dans la section § 5, en énonçant les principes généraux de la mécanique quantique, nous généraliserons une proposition faite au chapitre 3 : à chaque grandeur physique A , on associe un opérateur hermitien $\hat{A}$. La valeur moyenne $\langle a \rangle$ et l'écart quadratique moyen Δa des résultats de mesure de A sont :

$$\langle a \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad \Delta a^2 = \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle a \rangle^2 . \quad (5.36)$$

Dans ces formules, $|\psi\rangle$ désigne l'état du système au moment de la mesure. Nous voulons analyser ici les conséquences de cette proposition pour ce qui concerne les résultats de mesures individuelles et l'état du système après une mesure. Plus précisément, nous voulons démontrer la proposition suivante :

Lors de la mesure de la grandeur A , les seuls résultats possibles de cette mesure sont les valeurs propres de l'observable $\hat{A}$.

Notons $\{|\alpha\rangle\}$ un ensemble orthonormé de vecteurs propres de $\hat{A}$, associés aux valeurs propres a_α . Par simplicité, nous nous restreignons au cas où les valeurs propres a_α ne sont pas dégénérées. Grâce au théorème spectral, le vecteur d'état normalisé $|\psi\rangle$ du système avant mesure peut être développé selon :

$$|\psi\rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha} |\alpha\rangle \quad C_{\alpha} = \langle \alpha | \psi \rangle \quad \sum_{\alpha} |C_{\alpha}|^2 = 1 \quad . \quad (5.37)$$

La valeur moyenne $\langle a \rangle$ de la grandeur A est :

$$\langle a \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_{\alpha} a_{\alpha} |C_{\alpha}|^2 \quad . \quad (5.38)$$

Cette formule n'est autre que la valeur moyenne d'une variable aléatoire de modalités a_α avec probabilités $|C_\alpha|^2$. Cette forme est en accord avec la proposition énoncée ci-dessus, en lui ajoutant en outre la valeur de la probabilité $|C_\alpha|^2$ de trouver, lors d'une mesure, chaque valeur a_α . Il est plausible que $|C_\alpha|^2$ soit la probabilité de trouver a_α . Cette loi de probabilité est correctement normalisée. En outre, si le système est dans l'état $|\alpha_0\rangle$, alors $|C_\alpha|^2 = \delta_{\alpha, \alpha_0}$, et nous sommes certains de trouver le résultat a_{α_0} et aucun autre.

Pour nous convaincre que les seules issues possibles dans la mesure de A sont les valeurs propres a_α , montrons d'abord le théorème suivant :

L'écart quadratique moyen Δa sur une observable $\hat{A}$ s'annule si et seulement si $|\psi\rangle$ est état propre de $\hat{A}$.

La démonstration est simple. Si $|\psi\rangle$ est état propre de $\hat{A}$ avec valeur propre a_α , alors $\hat{A}|\psi\rangle = a_\alpha|\psi\rangle$ et $\hat{A}^2|\psi\rangle = a_\alpha^2|\psi\rangle$. Par conséquent, les valeurs moyennes de A et A^2 sont respectivement $\langle a \rangle = a_\alpha$ et $\langle a^2 \rangle = a_\alpha^2$: la variance $\Delta a^2 = \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2$ s'annule.

Réciproquement, considérons la norme du vecteur $(\hat{A} - \langle a \rangle \hat{I})|\psi\rangle$, où $\hat{I}$ est l'identité. On obtient :

$$\begin{aligned} \|(\hat{A} - \langle a \rangle \hat{I})|\psi\rangle\|^2 &= \langle \psi | (\hat{A} - \langle a \rangle \hat{I})^2 | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle a \rangle^2 = \Delta a^2 . \end{aligned}$$

Si l'écart quadratique s'annule, le vecteur $(\hat{A} - \langle a \rangle \hat{I})|\psi\rangle$ est de norme nulle, c'est donc le vecteur nul. Puisque $\langle a \rangle$ est réel, on a alors $\hat{A}|\psi\rangle = \langle a \rangle |\psi\rangle$. Par conséquent, si $\Delta a = 0$, $|\psi\rangle$ est nécessairement vecteur propre de $\hat{A}$ avec la valeur propre $\langle a \rangle$.

Considérons la mesure d'une grandeur physique A et supposons que nous trouvions une certaine valeur a avec une précision arbitrairement élevée. Si l'acte de mesure nous donne une information, ce qui est la base même de la physique, *immédiatement* après cette mesure, c'est-à-dire avant que le système n'ait eu le temps d'évoluer appréciablement, une nouvelle mesure de la grandeur A sur le système doit nous donner la même réponse a avec probabilité un. Autrement dit, après une mesure, le système est dans un état où la grandeur A est *bien définie*. En vertu du théorème ci-dessus, cela ne peut se produire que si a appartient à l'ensemble des valeurs propres $\{a_\alpha\}$ de $\hat{A}$.

On en déduit la probabilité $\mathcal{P}(a_\alpha)$ de trouver a_α dans une mesure de A . Il suffit d'utiliser le résultat (5.38), qui s'étend à toute puissance de A , si nous supposons que l'opérateur $\hat{A}^n$ est associé à la grandeur physique A^n :

$$\langle a^n \rangle = \langle \psi | \hat{A}^n | \psi \rangle = \sum_{\alpha} a_{\alpha}^n |C_{\alpha}|^2 . \quad (5.39)$$

En effet, une loi de probabilité est entièrement déterminée par la connaissance de ses modalités et de ses moments $\langle a^n \rangle$. Dans le cas présent, les modalités sont les valeurs propres $\{a_\alpha\}$. Par conséquent, la seule loi de probabilité qui mène à (5.39) est $\mathcal{P}(a_\alpha) = |C_{\alpha}|^2 = |\langle \alpha | \psi \rangle|^2$.

Commentaires

1) Cette formule doit être légèrement modifiée lorsque la valeur propre a_α est dégénérée. Nous reviendrons sur ce point technique en énonçant les principes de la mécanique quantique.

2) Dans le cas des observables position $\hat{x}$ ou impulsion $\hat{p}$, ce spectre, c'est-à-dire l'ensemble des valeurs propres, forme un ensemble *continu* de valeurs et les lois précédentes doivent être modifiées de façon à retrouver les lois de probabilité des chapitres 2 et 3. Nous en dirons un mot ci-dessous.

5 Principes de la mécanique quantique

Nous énonçons maintenant les postulats généraux de la mécanique quantique, valables pour tout système, et dont la mécanique ondulatoire n'est qu'un cas particulier. La seule restriction est que les principes présentés ici sont relatifs aux systèmes physiques dans un « état pur ». La notion de « mélange statistique » est précisée dans l'appendice D. Cette distinction est bien connue en optique : de la lumière complètement polarisée (linéairement, circulairement, etc.) est dans un état pur de polarisation, alors que la lumière partiellement ou non polarisée est un mélange statistique d'états de polarisation.

I - Premier principe : principe de superposition

A chaque système physique est associé un espace de Hilbert $\mathcal{E}_H$. L'état du système est défini à chaque instant, par un vecteur normé $|\psi(t)\rangle$ de $\mathcal{E}_H$.

Ce postulat entraîne que toute superposition linéaire $|\psi\rangle = \sum C_i |\psi_i\rangle$ de vecteurs d'état $|\psi_i\rangle$, avec C_i complexe et $\sum |C_i|^2 = 1$, est un vecteur d'état accessible. Notons que la convention $\|\psi\| = 1$ laisse subsister une indétermination. Un vecteur d'état est défini à un facteur de phase $e^{i\delta}$ (δ réel) près. Ce facteur de phase est arbitraire car il n'est pas possible de distinguer $|\psi\rangle$ et $e^{i\delta}|\psi\rangle$ dans une mesure ou dans l'évolution de l'état. En revanche, les phases *relatives* des différents vecteurs d'états du système sont essentielles. Si $|\psi'_1\rangle = e^{i\delta_1}|\psi_1\rangle$ et $|\psi'_2\rangle = e^{i\delta_2}|\psi_2\rangle$, la superposition d'états $C_1|\psi'_1\rangle + C_2|\psi'_2\rangle$ est différente de la superposition $C_1|\psi_1\rangle + C_2|\psi_2\rangle$.

II - Deuxième principe : mesure des grandeurs physiques

a) A toute grandeur physique A est associé un opérateur linéaire auto-adjoint $\hat{A}$ de $\mathcal{E}_H$: $\hat{A}$ est *l'observable* représentant la grandeur A .

b) Soit $|\psi\rangle$ l'état dans lequel se trouve le système au moment où l'on effectue la mesure de A . Quel que soit $|\psi\rangle$, les seuls résultats possibles sont les valeurs propres a_α de l'observable $\hat{A}$.

c) Notons $\hat{P}_\alpha$ le projecteur sur le sous-espace associé à la valeur propre a_α . La probabilité de trouver la valeur a_α lors d'une mesure de A est :

$$\mathcal{P}(a_\alpha) = \|\psi_\alpha\|^2 \quad \text{où} \quad |\psi_\alpha\rangle = \hat{P}_\alpha |\psi\rangle . \quad (5.40)$$

d) Immédiatement après une mesure de A ayant donné la valeur a_α , le nouvel état du système $|\psi'\rangle$ est :

$$|\psi'\rangle = |\psi_\alpha\rangle / \|\psi_\alpha\| . \quad (5.41)$$

Dans le cas d'une valeur propre a_α non-dégénérée, le projecteur P_α est simplement $|\alpha\rangle\langle\alpha|$. Si la valeur propre est de dégénérescence n_α , on introduit comme en § 3.3 les n_α états propres orthonormaux $|\alpha, r\rangle$, avec $r = 1, 2, \dots, n_\alpha$, qui engendrent le sous-espace propre $\mathcal{E}_\alpha$. Le projecteur $\hat{P}_\alpha$ sur $\mathcal{E}_\alpha$ est alors :

$$\hat{P}_\alpha = \sum_{r=1}^{n_\alpha} |\alpha, r\rangle\langle\alpha, r| \quad . \quad (5.42)$$

La relation (5.40) peut s'écrire sous les formes équivalentes :

$$\mathcal{P}(a_\alpha) = \langle\psi|\hat{P}_\alpha|\psi\rangle = |\langle\psi|\psi_\alpha\rangle|^2 \quad . \quad (5.43)$$

Terminologie. On appelle *principe de quantification* l'énoncé II b) et *principe de décomposition spectrale* l'énoncé II.c). L'énoncé II.d) est le *principe de réduction du paquet d'ondes*. C'est la forme quantitative du fait que la mesure perturbe le système.

Cas de variables à spectre continu. Dans ce cas, la seule prévision ayant un sens est celle relative à un résultat de mesure situé à l'intérieur d'une plage de valeurs $[a, a + da[$. On remplace donc la loi de probabilité discrète (5.40) par une loi continue. Dans le cas de l'observable position x par exemple, cette loi continue est :

$$\mathcal{P}(x) dx = |\psi(x)|^2 dx \quad , \quad (5.44)$$

où $\psi(x)$ n'est autre que la fonction d'onde introduite au chapitre 2.

Cette loi peut se mettre sous une forme voisine de (5.40) en introduisant les états propres $|x\rangle$ de l'opérateur position (voir l'appendice C) :

$$\mathcal{P}(x) dx = |\langle x|\psi\rangle|^2 dx \quad .$$

Les « états » $|x\rangle$ ne sont pas normalisables et n'appartiennent pas à l'espace de Hilbert.

Valeur moyenne d'une mesure. Connaissant par le deuxième postulat la probabilité $\mathcal{P}(a_\alpha)$ de trouver la valeur a_α lors de la mesure de la grandeur A , on peut calculer la valeur moyenne $\langle a \rangle$ des résultats de mesure de cette grandeur pour un système dans l'état $|\psi\rangle$. Par définition de la valeur moyenne, on a :

$$\langle a \rangle = \sum_{\alpha} a_{\alpha} \mathcal{P}(a_{\alpha}) \quad . \quad (5.45)$$

Parmi les formes équivalentes que nous avons données de $\mathcal{P}(a_\alpha)$ (voir (5.43)) nous choisissons : $\mathcal{P}(a_\alpha) = \langle\psi|\hat{P}_\alpha|\psi\rangle$. On obtient donc :

$$\langle a \rangle = \sum_{\alpha} a_{\alpha} \langle\psi|\hat{P}_\alpha|\psi\rangle \quad . \quad (5.46)$$

Or, d'après le théorème spectral (5.29), on sait que $\sum_{\alpha} a_{\alpha} \hat{P}_{\alpha} = \hat{A}$; par conséquent :

$$\langle a \rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \quad . \quad (5.47)$$

La proposition (5.36) que nous avons faite au début de la section 4 en transposant directement les principes de la mécanique ondulatoire peut donc être considérée comme une conséquence de ce principe II.

III - Troisième principe : évolution dans le temps

Soit $|\psi(t)\rangle$ l'état d'un système à l'instant t . Tant que le système n'est soumis à aucune observation, son évolution au cours du temps est régie par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle , \quad (5.48)$$

où $\hat{H}$ est l'observable énergie, ou hamiltonien du système.

Conservation de la norme. La norme $\|\psi\| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}$ du vecteur d'état d'un système reste constante au cours du temps. C'est là une condition nécessaire de cohérence de la théorie qui découle de l'hermiticité de l'hamiltonien : $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$. Pour montrer cette conservation, écrivons la relation (5.48) et son conjugué hermitique :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle \quad - \quad i\hbar \frac{d}{dt} \langle\psi| = \langle\psi| \hat{H}^\dagger = \langle\psi| \hat{H} .$$

Multiplions la première relation à gauche par $\langle\psi|$ et la deuxième à droite par $|\psi\rangle$ puis soustrayons. Il vient :

$$i\hbar \left(\langle\psi| \left(\frac{d}{dt} |\psi\rangle \right) + \left(\frac{d}{dt} \langle\psi| \right) |\psi\rangle \right) = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{d}{dt} \langle\psi|\psi\rangle = 0 .$$

Dépendance en temps d'un vecteur d'état. Supposons le système isolé, c'est-à-dire que $\hat{H}$ ne dépend pas du temps. Les états propres de l'énergie correspondent aux vecteurs propres de l'opérateur $\hat{H}$:

$$\hat{H} |\psi_\alpha\rangle = E_\alpha |\psi_\alpha\rangle .$$

Supposons pour simplifier l'écriture que les valeurs propres E_α ne sont pas dégénérées. L'ensemble des vecteurs propres $|\psi_\alpha\rangle$ constitue une base de l'espace $\mathcal{E}_H$ suivant laquelle nous pouvons développer un vecteur d'état quelconque $|\psi\rangle$. Soit à $t = 0$:

$$|\psi(t=0)\rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle \quad \text{avec} \quad C_{\alpha} = \langle\psi_{\alpha}|\psi(t=0)\rangle .$$

On aura à l'instant t :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}(t) |\psi_{\alpha}\rangle \quad \text{avec} \quad \lambda_{\alpha}(0) = C_{\alpha} .$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$i\hbar \sum \frac{d}{dt} \lambda_\alpha(t) |\psi_\alpha\rangle = \sum \lambda_\alpha(t) E_\alpha |\psi_\alpha\rangle \quad .$$

Puisque les $|\psi_\alpha\rangle$ sont orthogonaux, cela se réduit pour chaque α à :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \lambda_\alpha(t) = E_\alpha \lambda_\alpha(t) \quad .$$

D'où la relation fondamentale :

$$|\psi(t)\rangle = \sum C_\alpha e^{-iE_\alpha t/\hbar} |\psi_\alpha\rangle \quad . \quad (5.49)$$

6 Structure de l'espace de Hilbert

Revenons sur le principe I et la terminologie d'espace de Hilbert « approprié ». Quelle est la structure de l'espace de Hilbert dans lequel nous décrivons un système donné ?

6.1 Produits tensoriels d'espaces

Pour une particule en mouvement à une dimension le long d'un axe x , l'espace de Hilbert est $\mathcal{L}^2(R)$, dont une base est constituée par les fonctions de Hermite $\{\phi_n(x), n \text{ entier} \geq 0\}$. Considérons maintenant une particule en mouvement dans un plan xy . L'espace de Hilbert approprié est $\mathcal{L}^2(R^2)$, constitué des fonctions $\Psi(x, y)$ de carré sommable. Une base hilbertienne de $\mathcal{L}^2(R^2)$ est constitué par l'ensemble $\{\phi_m(x)\phi_n(y), m, n \text{ entiers} \geq 0\}$. En d'autres termes, toute fonction $\Psi(x, y)$ de $\mathcal{L}^2(R^2)$ peut se décomposer sous la forme :

$$\Psi(x, y) = \sum_{m,n} C_{m,n} \phi_m(x) \phi_n(y) \quad . \quad (5.50)$$

Cette écriture s'interprète mathématiquement en disant que l'espace $\mathcal{L}^2(R^2)$ est le produit tensoriel de l'espace $\mathcal{L}^2(R)$ décrivant le mouvement le long de l'axe x et de l'espace $\mathcal{L}^2(R)$ décrivant le mouvement le long de l'axe y . En utilisant la notation de Dirac, (5.50) s'écrit :

$$|\Psi\rangle = \sum_{m,n} C_{m,n} |\phi_m\rangle \otimes |\phi_n\rangle \quad , \quad (5.51)$$

où $|\phi_m\rangle \otimes |\phi_n\rangle$ est par définition le ket de $\mathcal{L}^2(R^2)$ représenté par $\phi_m(x) \phi_n(y)$.

Pour définir généralement cette notion de produit tensoriel, considérons deux espaces de Hilbert $\mathcal{E}$ et $\mathcal{F}$. On peut leur associer un troisième espace de Hilbert $\mathcal{G}$ et une application *bilinéaire* T du produit direct $\mathcal{E} \times \mathcal{F}$ dans $\mathcal{G}$ tels que :

1. $T(\mathcal{E} \times \mathcal{F})$ engendre $\mathcal{G}$, c'est-à-dire que tout élément de $\mathcal{G}$ est somme (éventuellement infinie) d'éléments de la forme

$$T(|u\rangle, |v\rangle) \quad |u\rangle \in \mathcal{E} \quad |v\rangle \in \mathcal{F} \quad .$$

2. Soit une base hilbertienne $\{|e_m\rangle\}$ de $\mathcal{E}$ et une base hilbertienne $\{|f_n\rangle\}$ de $\mathcal{F}$. Alors la famille $\{T(|e_m\rangle, |f_n\rangle)\}$ est une base de $\mathcal{G}$.

L'espace $\mathcal{G}$ est appelé *produit tensoriel* de $\mathcal{E}$ et $\mathcal{F}$ et noté $\mathcal{G} = \mathcal{E} \otimes \mathcal{F}$. On pose $T(|u\rangle, |v\rangle) = |u\rangle \otimes |v\rangle$. Les éléments de $\mathcal{E} \otimes \mathcal{F}$ sont appelés tenseurs ; ils ont, en vertu de ce qui précède, la forme générale :

$$|\Psi\rangle = \sum_{m,n} C_{m,n} |e_m\rangle \otimes |f_n\rangle \quad . \quad (5.52)$$

Les éléments de la forme $|u\rangle \otimes |v\rangle$ sont dits *factorisés*. Tout tenseur s'écrit (de façon non unique) comme somme éventuellement infinie de tenseurs factorisés.

6.2 L'espace de Hilbert approprié

Pour définir l'espace de Hilbert dans lequel on peut décrire complètement l'état d'un système quantique, introduisons la notion de *degrés de liberté* d'un système. Une particule en mouvement dans l'espace a trois degrés de liberté : translation dans chaque direction (x, y, z) . Un système de deux particules en mouvement dans l'espace a donc six degrés de liberté, etc. Nous verrons plus tard qu'une particule peut également avoir un moment cinétique intrinsèque (son spin), ce qui lui confère un degré de liberté supplémentaire.

Chaque degré de liberté est décrit dans un espace de Hilbert donné. Par exemple, comme nous venons de le rappeler, le mouvement suivant x se décrit dans l'espace des fonctions de carré sommable de la variable x , $\mathcal{L}^2(R)$. On postule qu'un système donné comportant N degrés de liberté est décrit dans l'espace de Hilbert $\mathcal{E}$ *produit tensoriel* des espaces de Hilbert respectifs $\mathcal{E}_i$, $i = 1, 2, \dots, N$ dans lesquels sont décrits ces N degrés de liberté :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2 \otimes \dots \otimes \mathcal{E}_N \quad .$$

6.3 Propriétés du produit tensoriel

1. Si $\mathcal{E}$ et $\mathcal{F}$ sont de dimension finie $N_{\mathcal{E}}$ et $N_{\mathcal{F}}$, la dimension de $\mathcal{G} = \mathcal{E} \otimes \mathcal{F}$ est $N_{\mathcal{G}} = N_{\mathcal{E}} N_{\mathcal{F}}$.
2. Lorsqu'il n'y a pas d'ambiguïté, il est commode d'utiliser les notions compactes : $|u\rangle \otimes |v\rangle = |u\rangle |v\rangle = |u, v\rangle$.
3. Le produit scalaire hermitien de deux kets factorisés $|\psi\rangle = |u\rangle \otimes |v\rangle$ et $|\chi\rangle = |u'\rangle \otimes |v'\rangle$ se factorise. Il vaut :

$$\langle \chi | \psi \rangle = \langle u' | u \rangle \langle v' | v \rangle \quad . \quad (5.53)$$

6.4 Opérateurs dans l'espace produit tensoriel

Considérons maintenant deux opérateurs $\hat{A}_E$ et $\hat{B}_F$ agissant respectivement dans $\mathcal{E}$ et $\mathcal{F}$. On peut définir le produit tensoriel des opérateurs $\hat{A}_E$ et $\hat{B}_F$:

$$\hat{C}_G = \hat{A}_E \otimes \hat{B}_F$$

par la règle :

$$(\hat{A}_E \otimes \hat{B}_F)(|u\rangle \otimes |v\rangle) = (\hat{A}_E|u\rangle) \otimes (\hat{B}_F|v\rangle) \quad . \quad (5.54)$$

Cela permet de définir l'action de $\hat{C}_G$ sur les éléments de la base factorisée $\{|m\rangle \otimes |n\rangle\}$ et par conséquent, sur tout vecteur de $\mathcal{G}$.

En particulier, nous pouvons *prolonger* l'opérateur $\hat{A}_E$ dans $\mathcal{G}$ par $\hat{A}_G = \hat{A}_E \otimes \hat{I}_F$, où $\hat{I}_F$ est l'opérateur identité dans $\mathcal{F}$.

6.5 Exemples simples

1) Soit un système de deux particules 1 et 2, de masses m_1 et m_2 , en mouvement harmonique à une dimension. L'espace de Hilbert à considérer est le produit tensoriel des espaces de Hilbert pour chacune des deux particules, soit $\mathcal{E}_H = \mathcal{E}^{(1)} \otimes \mathcal{E}^{(2)} = \mathcal{L}^2(R) \otimes \mathcal{L}^2(R)$. L'hamiltonien du système s'écrit :

$$\hat{H} = \left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{1}{2}m_1\omega_1^2\hat{x}_1^2 \right) \otimes I_2 + I_1 \otimes \left(\frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + \frac{1}{2}m_2\omega_2^2\hat{x}_2^2 \right) ,$$

que l'on notera plus simplement :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{1}{2}m_1\omega_1^2\hat{x}_1^2 + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + \frac{1}{2}m_2\omega_2^2\hat{x}_2^2 .$$

En termes de fonctions d'onde, l'état du système se décrit par une fonction $\Psi(x_1, x_2)$ de carré sommable dans chacune des deux variables x_1 et x_2 . Les opérateurs $\hat{p}_1$ et $\hat{p}_2$ sont respectivement $-i\hbar \partial / \partial x_1$ et $-i\hbar \partial / \partial x_2$.

Nous savons diagonaliser l'hamiltonien d'un oscillateur harmonique à une dimension (*cf.* chapitre 4, § 2), les fonctions propres étant les fonctions de Hermite $\phi_n(x/a)$ (avec $a = \sqrt{\hbar/m\omega}$) et les énergies propres associées $(n + 1/2)\hbar\omega$. Dans le problème considéré ici, une base propre de $\hat{H}$ est donc fournie par l'ensemble :

$$\Phi_{n_1, n_2}(x_1, x_2) \propto \phi_{n_1}(x_1/a_1) \phi_{n_2}(x_2/a_2) , \quad n_1, n_2 \text{ entiers} ,$$

avec $a_i = (\hbar/m_i\omega_i)^{1/2}$. Les valeurs propres associées sont :

$$E_{n_1, n_2} = \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_1 + \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_2 .$$

Ces valeurs propres ne sont pas dégénérées, sauf si le rapport ω_1/ω_2 est rationnel. Toute fonction $\Psi(x_1, x_2)$ de $\mathcal{L}^2(R) \otimes \mathcal{L}^2(R)$ peut s'écrire :

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_{n_1, n_2} C_{n_1, n_2} \phi_{n_1}(x_1/a_1) \phi_{n_2}(x_2/a_2) .$$

2) Lorsque nous avons étudié au chapitre 4 la particule dans une boîte cubique tri-dimensionnelle de côté L , il a été commode de séparer le mouvement de la

particule suivant x, y, z et donc de chercher les solutions particulières de la forme :

$$\begin{aligned}\Psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) &= \psi_{n_1}(x) \psi_{n_2}(y) \psi_{n_3}(z) \\ &\propto \sin(n_1\pi x/L) \sin(n_2\pi y/L) \sin(n_3\pi z/L) \quad .\end{aligned}$$

Dans la terminologie du produit tensoriel, ce sont des tenseurs décomposables. Une fonction d'onde générale peut alors s'écrire en fonction de cette base factorisée :

$$\Psi(x, y, z) = \sum_{n_1, n_2, n_3} C_{n_1, n_2, n_3} \Psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) \quad .$$

Des exemples plus subtils de produits tensoriels d'espaces de Hilbert se présenteront lorsque nous étudierons le cas de particules ayant des degrés de liberté internes, notamment le moment magnétique d'un atome dans l'expérience de Stern et Gerlach, ou le spin $1/2$ de l'électron.

7 Évolution réversible et mesure

Selon les postulats que nous venons d'énoncer, il existe deux types d'évolution distincts pour un système quantique. Tant que ce système n'est soumis à aucune mesure, son évolution peut être considérée comme réversible, puisque que la connaissance du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ à l'instant t et de l'hamiltonien entre un instant initial t_i et t détermine (indépendamment du fait que l'hamiltonien dépende ou non du temps) le vecteur d'état à l'instant initial $|\psi(t_i)\rangle$. La réduction du paquet d'ondes qui prend place lors d'une mesure (II.d) est au contraire fondamentalement irréversible. En effet, après une mesure unique faite sur un système donné, *on ne peut pas* reconstruire le vecteur d'état *avant* mesure $|\psi\rangle$; on connaît seulement sa projection $\hat{P}_\alpha|\psi\rangle$.

L'existence conjointe de deux types d'évolution est très paradoxale. En effet, il est en principe possible de décrire par la mécanique quantique l'ensemble des atomes constituant le détecteur, et de déterminer l'hamiltonien régissant leur interaction avec le système $\mathcal{S}$ sur lequel on effectue la mesure. L'évolution de l'ensemble $\{\mathcal{S} + \text{détecteur}\}$ donnée par l'équation de Schrödinger lors de l'opération de mesure est alors réversible, en contradiction apparente avec le postulat de réduction du paquet d'onde.

Le principe d'une telle description a été décrit par Von Neumann dans les premiers temps de la mécanique quantique. Considérons un système $\mathcal{S}$ sur lequel on veut mesurer une grandeur A , correspondant à l'opérateur $\hat{A}$. On note $\{|\alpha\rangle\}$ les états propres de $\hat{A}$. Pour effectuer la mesure, on couple le système à un détecteur quantique $\mathcal{D}$. L'espace de Hilbert dans lequel on décrit l'état de l'ensemble « $\mathcal{S}$ et $\mathcal{D}$ » est le produit tensoriel de l'espace où l'on décrit $\mathcal{S}$ et celui où l'on décrit le détecteur, ce qui correspond aux diverses issues de la mesure. Initialement, le détecteur est dans l'état $|D_0\rangle$, où aucune mesure n'a été faite. Par exemple, si le détecteur est un photomultiplicateur,

$|D_0\rangle$ est l'état pour lequel aucun photon n'a été enregistré. Supposons que lorsqu'on couple le système et le détecteur, l'interaction entre $\mathcal{S}$ et $\mathcal{D}$ donne l'évolution suivante :

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle \otimes |D_0\rangle &\longrightarrow |\alpha\rangle \otimes |D_\alpha\rangle \\ |\alpha'\rangle \otimes |D_0\rangle &\longrightarrow |\alpha'\rangle \otimes |D_{\alpha'}\rangle \quad \dots \end{aligned} \quad (5.55)$$

où les deux états $|D_\alpha\rangle$ et $|D_{\alpha'}\rangle$ sont « macroscopiquement » différents l'un de l'autre. Chaque état $|D_\alpha\rangle$ correspond par exemple à une position donnée d'une aiguille sur un cadran, ou à un nombre d'impulsions enregistré sur la mémoire d'un ordinateur. L'évolution donnée par (5.55) exprime le fait intuitif que le détecteur porte l'indication D_α quand le système $\mathcal{S}$ est avec certitude dans l'état $|\alpha\rangle$.

Si le système $\mathcal{S}$ est dans un état $\sum_\alpha c_\alpha |\alpha\rangle$ avant la mesure, la linéarité de l'équation de Schrödinger implique que l'évolution de l'ensemble $\mathcal{S} + \mathcal{D}$ s'écrit :

$$\left(\sum_\alpha c_\alpha |\alpha\rangle \right) \otimes |D_0\rangle \longrightarrow \sum_\alpha c_\alpha |\alpha\rangle \otimes |D_\alpha\rangle . \quad (5.56)$$

Ce résultat est très différent de ce que l'on attendrait du principe (II.d), qui serait de la forme :

$$\left(\sum_\alpha c_\alpha |\alpha\rangle \right) \otimes |D_0\rangle \longrightarrow \begin{cases} |\alpha\rangle \otimes |D_\alpha\rangle & \text{avec une probabilité } |c_\alpha|^2, \\ |\alpha'\rangle \otimes |D_{\alpha'}\rangle & \text{avec une probabilité } |c_{\alpha'}|^2, \\ \dots & \end{cases} \quad (5.57)$$

Cette différence n'est pas pour nous surprendre puisque l'équation de Schrödinger est parfaitement déterministe et ne peut produire l'évolution non-déterministe (5.57). La bonne question, à ce point, est de savoir quelle différence il y a entre (5.56) et (5.57), tant du point de vue de la mécanique quantique que de celui de la prévision des résultats de mesure.

Tout d'abord, relevons qu'écrire (5.56) soulève un problème nouveau et fondamental. En effet, l'état de l'ensemble $\mathcal{S} + \mathcal{D}$ est une superposition linéaire d'états macroscopiquement différents ; il est difficile de se représenter intuitivement sa signification. Quel est en effet le sens de l'affirmation « l'oscilloscope est une combinaison linéaire des deux résultats 1 volt et 2 volts » ? L'exemple le plus célèbre d'une superposition quantique d'états macroscopiques est celui du chat de Schrödinger. Considérant un chat enfermé dans une boîte avec une substance radioactive, une ampoule de cyanure et un dispositif diabolique, on arrive à la conclusion que l'état du système tout entier est, au bout d'un certain temps, un mélange à parts égales du « chat vivant et du chat mort (pardonnez l'expression) ».

Pour lever ce paradoxe qui donne lieu, encore à l'heure actuelle, à de vives discussions portées devant le grand public, plusieurs voies ont été proposées. On peut bien sûr supposer que la mécanique quantique cesse de s'appliquer pour des gros objets, en particulier pour un détecteur suffisamment complexe

pour être lu ou vu directement par un être humain. Notons néanmoins qu’aucune expérience actuelle ne permet d’établir une taille critique au dessus de laquelle la mécanique quantique ne serait plus valable.

Une interprétation possible de (5.56) consiste à dire qu’on doit considérer l’observateur comme partie intégrante du détecteur. Dans ce cas, (5.56) exprime que la fonction d’onde globale est une superposition de plusieurs « mondes », dont chacun correspond à un résultat possible de la mesure. Du fait de l’observation, le monde se clive en une série de mondes nouveaux. Tant qu’il n’est pas possible de se promener d’un de ces mondes vers l’autre, cette interprétation n’est en aucune façon contradictoire avec les principes énoncés ci-dessus. C’est aussi un ingrédient de base dans un bon nombre de livres de science-fiction.

Toutefois, cette interprétation « multi-mondes » est rejetée par plusieurs auteurs qui considèrent qu’il n’y a pas de sens à considérer un nombre très grand, voire infini, de mondes avec lesquels nous n’aurions aucun contact. Un point de vue opposé consiste à dire que la discontinuité de l’opération de mesure existe bel et bien et qu’elle prend place dans l’esprit de l’observateur. Avant que l’observateur ne prenne connaissance du résultat, le système étudié et les détecteurs sont dans une superposition compliquée (5.56) d’états contenant tous les résultats de mesure potentiels. C’est quand l’observateur prend conscience d’un résultat que le vecteur d’état est projeté sur l’état $\hat{P}_\alpha|\psi\rangle$ (ou que le pauvre chat perd la vie). On se retrouve alors avec (5.57).

En fait, entre ces deux points de vue extrêmes, on trouve une grande classe de physiciens qui ne demandent pas à la théorie quantique de constituer une description de la réalité, mais simplement de fournir un processus opératoire pour calculer les résultats des expériences. Dans ce point de vue, l’analyse de l’appareil de mesure dont Von Neumann est l’instigateur permet effectivement de contourner le postulat II.d. Pour résumer cette démarche, notons tout d’abord que d’un point de vue purement opérationnel, l’intérêt de (II.d) n’apparaît que si l’on effectue au moins deux mesures consécutives sur un système donné $\mathcal{S}$. Pour une mesure unique, il suffit de connaître les différentes modalités et leurs probabilités, qui sont déterminées par (II.a,b,c). En revanche, dans le cas de deux mesures, il est essentiel de connaître l’état de $\mathcal{S}$ après la première mesure, pour évaluer les probabilités des différents résultats de la seconde mesure. Supposons donc qu’on effectue sur $\mathcal{S}$ une série de mesures correspondant aux observables $\hat{A}, \hat{B}, \dots$; on cherche la probabilité d’obtenir la série de résultats $a_\alpha, b_\beta, \dots$. Selon le postulat (II.d), au moment de la première mesure, on doit projeter le vecteur d’état sur l’état $|\alpha\rangle$, puis le laisser évoluer conformément à l’équation de Schrödinger jusqu’à l’instant de la seconde mesure, le projeter alors sur $|\beta\rangle$, etc. Or, sans faire appel à la réduction du paquet d’onde et par une analyse quantique appropriée des détecteurs, de leur interaction avec $\mathcal{S}$ et de leur couplage avec l’environnement, semblable à (5.56), on peut calculer la probabilité pour que le détecteur A affiche a_α , le détecteur B affiche b_β , etc., à l’issue de la série de mesures. On trouve alors que cette pro-

tabilité coïncide avec celle déterminée en admettant la réduction du paquet d'onde.

Dans ce contexte, la réduction du paquet d'onde apparaît donc comme une commodité plutôt qu'un postulat nouveau. Elle permet d'évaluer des résultats de mesure multiples sans avoir à faire une description détaillée des détecteurs participant à la mesure. Cette approche moderne est baptisée *théorie de la décohérence* car elle est fondée sur le fait que les corrélations quantiques (cohérences), qui apparaissent entre $\mathcal{S}$ et les différents détecteurs lors de leurs interactions mutuelles, se « brouillent » très rapidement du fait du couplage des détecteurs avec leur environnement.

Pour en savoir plus

- Pour la description mathématique des propriétés des espaces de Hilbert on pourra consulter un des ouvrages suivants : M. Reed and B. Simon, *Methods of Modern Mathematical Physics*, Academic Press, New York, 1972 ; F. Riesz and B. Sz. Nagy, *Functional Analysis*, Ungar, New York, 1955 ; R. Courant and D. Hilbert, *Methods of Mathematical Physics*, John Wiley and sons, New York ; J. von Neumann, *Mathematical Foundations of Quantum mechanics*, Princeton University Press, 1955 ; N. Dunford and J.T. Schwartz, *Linear Operators*, John Wiley and sons, New York, 1988 ; J. Dieudonné, *Eléments d'Analyse*, Gauthier-Villars, Paris, 1970.
- Le problème de la mesure en mécanique quantique a été la source de débats dès le début de la théorie. Le livre *Quantum theory and measurement*, édité par J. A. Wheeler et W. H. Zurek (Princeton University Press, 1983), contient l'essentiel des articles sur le sujet publiés avant 1982. On y trouvera la traduction anglaise de l'article où E. Schrödinger présente le sort tragique d'un chat enfermé avec un dispositif diabolique.
- Le livre *The many-world interpretation of quantum mechanics*, édité par B.S. DeWitt et N. Graham, (Princeton University Press, 1973) présente plusieurs articles consacrés à la théorie multi-monde.
- Le rôle possible de la conscience humaine dans la réduction du paquet d'ondes a été notamment mis en avant par E.P. Wigner, *Symmetries and Reflection* (Indiana University Press, Bloomington, 1967).
- Les analyses récentes de la théorie de la décohérence, plus précisément des théories reposant sur cette notion, se trouvent dans W. H. Zurek, *Physics Today* **44**, 36 (1991) ; M. Gell-Mann, *Le Quark et le Jaguar*, Albin Michel, 1995 et Flammarion Champs, 1997 ; B. d'Espagnat, *Théorie quantique et réalité*, Pour la Science, janvier 1980 ; R. Omnès, *Understanding Quantum Mechanics* (Princeton University Press, 1999) ; F. Laloë, *Do we really understand quantum mechanics ?*, *American Journal of Physics* **69**, 655 (2001).
- Les résultats expérimentaux récents sur la décohérence dans les états mésoscopiques (« chats de Schrödinger ») sont présentés dans M. Brune *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4887 (1996).

Exercices

1. Opérateurs de translation et de rotation.

- a. On considère un problème à une dimension et une fonction d'onde $\psi(x)$ développable en série de Taylor. Montrer que l'opérateur $\hat{T}(x_0) = e^{-ix_0\hat{p}/\hbar}$, où x_0 est une longueur et $\hat{p}$ est l'opérateur impulsion, est tel que :

$$\hat{T}(x_0) \psi(x) = \psi(x - x_0) .$$

N.B. Le développement $e^{i\hat{u}} = \sum_{n=0}^{\infty} (i\hat{u})^n/n!$ est légitime du point de vue mathématique.

- b. On considère maintenant un problème à deux dimensions dans un plan xy et on introduit la composante selon z de l'opérateur moment cinétique (cf. tableau 3.1, page 60) :

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} ,$$

où les coordonnées polaires r, θ sont définies par $r = (x^2 + y^2)^{1/2}$ et $\theta = \arctan(y/x)$. Montrer que l'opérateur $\hat{R}(\varphi) = e^{-i\varphi\hat{L}_z/\hbar}$, où φ est sans dimension, est tel que :

$$\hat{R}(\varphi) \psi(r, \theta) = \psi(r, \theta - \varphi) .$$

2. Opérateur d'évolution. On considère un système dont l'hamiltonien $\hat{H}$ est indépendant du temps (système isolé). Montrer que le vecteur d'état à l'instant t , noté $|\psi(t)\rangle$, se déduit du vecteur d'état à l'instant initial $|\psi(t_0)\rangle$ par la formule :

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t - t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad \text{avec} \quad U(\tau) = e^{-i\hat{H}\tau/\hbar} . \quad (5.58)$$

Montrer que $\hat{U}(\tau)$ est unitaire, c'est-à-dire $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$.

3. Représentation de Heisenberg. On considère un système quantique isolé d'hamiltonien $\hat{H}$. On note $|\psi(0)\rangle$ l'état de ce système à l'instant $t = 0$. On s'intéresse à la valeur moyenne $a(t)$ des résultats de mesures d'une observable $\hat{A}$ à l'instant t .

- a. Exprimer $a(t)$ en fonction de $|\psi(0)\rangle$, $\hat{A}$ et de l'opérateur d'évolution $\hat{U}(t)$ introduit à l'exercice précédent.
- b. Montrer que $a(t)$ peut s'interpréter comme la valeur moyenne d'un opérateur $\hat{A}(t)$ dans l'état $|\psi(0)\rangle$, et que $\hat{A}(t)$ est déterminé par :

$$i\hbar \frac{d\hat{A}(t)}{dt} = [\hat{A}(t), \hat{H}] \quad \text{et} \quad \hat{A}(0) = \hat{A} . \quad (5.59)$$

Cette approche est appelée *représentation* (ou *point de vue*) de Heisenberg : le vecteur d'état est indépendant du temps, et les opérateurs obéissent à l'équation de Heisenberg (5.59).

4. Formalisme de Dirac sur un problème à deux états. Soient $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ deux vecteurs propres normalisés d'un hamiltonien $\hat{H}$ correspondant à des valeurs propres différentes E_1 et E_2 (on pourra poser $E_1 - E_2 = \hbar\omega$.)

- On considère le vecteur d'état $|\psi_-\rangle$ défini par $|\psi_-\rangle \propto |\psi_1\rangle - |\psi_2\rangle$. Normer $|\psi_-\rangle$ et calculer la valeur moyenne $\langle E \rangle$ de l'énergie pour cet état, ainsi que l'écart quadratique moyen ΔE .
- On suppose qu'à l'instant $t = 0$ le système décrit par $\hat{H}$ se trouve dans l'état $|\psi(t=0)\rangle = |\psi_-\rangle$; quel est le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ du système à l'instant t ?
- On considère l'observable $\hat{A}$ possédant les propriétés :

$$\hat{A}|\psi_1\rangle = |\psi_2\rangle \quad \hat{A}|\psi_2\rangle = |\psi_1\rangle \quad .$$

Quelles sont les valeurs propres a de l'observable $\hat{A}$?

- Construire les combinaisons linéaires $|\psi_\pm\rangle$ de $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$, vecteurs propres de $\hat{A}$.
- On suppose qu'à l'instant $t = 0$ le système se trouve dans l'état $|\psi_-\rangle$ relatif à la valeur propre $a = -1$. Quelle est la probabilité lors d'une mesure de la grandeur A effectuée à l'instant t de trouver la valeur $a = -1$?

5. Mesures successives et réduction du paquet d'ondes. On considère un système quantique $\mathcal{S}$ préparé dans un état $|\psi_0\rangle$ à l'instant 0 et deux observables $\hat{A}$ et $\hat{B}$ associées à ce système. On s'intéresse à la probabilité $P(\alpha_i, 0; \beta_j, t)$ qu'une mesure de A à l'instant 0 donne le résultat α_i et qu'une mesure de B à l'instant t donne le résultat β_j .

On note $\{|a_i\rangle\}$ (resp. $\{|b_j\rangle\}$) une base de vecteurs propres de $\hat{A}$ (resp. $\hat{B}$) associée aux valeurs propres $\{\alpha_i\}$ (resp. $\{\beta_j\}$). On suppose pour simplifier que les spectres de $\hat{A}$ et $\hat{B}$ ne sont pas dégénérés.

- Dans cette question, on s'autorise à appliquer le principe II.d (réduction du paquet d'ondes).
 - Exprimer en fonction de $\langle a_i | \psi_0 \rangle$ la probabilité qu'une mesure de A donne le résultat α_i à l'instant 0.
 - On suppose que la mesure de A a donné le résultat α_i .
 - Quel est l'état du système $|\psi(0_+)\rangle$ juste après cette mesure?
 - Écrire l'état du système à l'instant t en utilisant l'opérateur d'évolution $e^{-i\hat{H}_S t/\hbar}$ (cf. exercice 2), où $\hat{H}_S$ représente l'hamiltonien du système $\mathcal{S}$.
 - Exprimer en fonction de $\langle b_j | e^{-i\hat{H}_S t/\hbar} | a_i \rangle$ la probabilité qu'une mesure de B à l'instant t donne le résultat β_j .
 - Déterminer la probabilité recherchée $P(\alpha_i, 0; \beta_j, t)$.

- b. Dans cette question, on n'appliquera pas le principe II.d. On considère deux détecteurs quantiques $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ mesurant les grandeurs A et B . L'état initial de l'ensemble $\mathcal{E}$, formé par $\mathcal{S}$, $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$, s'écrit :

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_0\rangle \otimes |\mathcal{A}_0\rangle \otimes |\mathcal{B}_0\rangle ,$$

les états $|\mathcal{A}_0\rangle$ et $|\mathcal{B}_0\rangle$ correspondant à des détecteurs n'ayant encore rien mesuré. On suppose que l'opération de mesure de A revient à coupler $\mathcal{S}$ et $\mathcal{A}$ pour provoquer l'évolution suivante :

$$|a_i\rangle \otimes |\mathcal{A}_0\rangle \otimes |\mathcal{B}\rangle \longrightarrow |a_i\rangle \otimes |\mathcal{A}_i\rangle \otimes |\mathcal{B}\rangle \quad (|\mathcal{B}\rangle : \text{état quelconque de } \mathcal{B}) .$$

On fait une hypothèse équivalente pour la mesure de B :

$$|b_j\rangle \otimes |\mathcal{A}\rangle \otimes |\mathcal{B}_0\rangle \longrightarrow |b_j\rangle \otimes |\mathcal{A}\rangle \otimes |\mathcal{B}_j\rangle \quad (|\mathcal{A}\rangle : \text{état quelconque de } \mathcal{A}) .$$

Les états $|\mathcal{A}_i\rangle$ (resp. $|\mathcal{B}_j\rangle$) sont des états macroscopiquement différents les uns des autres et ils correspondent aux résultats de mesures possibles α_i (resp. β_j) affichés sur le détecteur $\mathcal{A}$ (resp. $\mathcal{B}$). En dehors des périodes de couplage correspondant aux mesures de A et B , l'évolution de $\mathcal{E}$ se fait sous l'effet de l'hamiltonien

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_A + \hat{H}_B$$

et on suppose que les états $|\mathcal{A}_0\rangle$ et $|\mathcal{A}_i\rangle$ (resp. $|\mathcal{B}_0\rangle$ et $|\mathcal{B}_j\rangle$) sont états propres de $\hat{H}_A$ (resp. $\hat{H}_B$). On note A_0 et A_i (resp. B_0 et B_j) les valeurs propres correspondantes. La durée du couplage correspondant à la mesure de A ou B est supposée très brève, de sorte que l'on peut négliger l'action de $\hat{H}$ pendant cette durée.

- (i) Ecrire l'état de $\mathcal{E}$ à l'instant 0_+ , i.e. juste après le couplage de $\mathcal{S}$ et $\mathcal{A}$ résultant en une mesure de A .
 - (ii) Donner l'état de $\mathcal{E}$ à l'instant t , juste avant la mesure de B . On introduira l'opérateur d'évolution $e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ et on utilisera le fait que $\hat{H}_S$, $\hat{H}_A$ et $\hat{H}_B$ commutent entre eux.
 - (iii) Ecrire l'état de $\mathcal{E}$ à l'instant t_+ , juste après la mesure de B .
 - (iv) Quelle est la probabilité de trouver le détecteur $\mathcal{A}$ dans l'état $|\mathcal{A}_i\rangle$ et le détecteur $\mathcal{B}$ dans l'état $|\mathcal{B}_j\rangle$. Comparer le résultat obtenu avec celui obtenu en utilisant le principe de réduction du paquet d'ondes.
- c. Discuter les différences de principe et pratiques entre les deux approches.

Chapitre 6

Systèmes à deux états, principe du maser

Agir en primitif et prévoir en stratège.

René Char

Dans les chapitres qui précèdent, nous nous sommes familiarisés avec la théorie quantique dans la version de la mécanique ondulatoire. On y traite du mouvement d'une particule dans l'espace, dont la physique est assez intuitive. Toutefois, l'outillage mathématique est un peu compliqué : l'espace de Hilbert est de dimension infinie, on fait usage de la transformation de Fourier, etc. Nous nous proposons ici d'exploiter la formulation matricielle de la mécanique quantique, présentée au chapitre précédent, en considérant le cas d'un système physique qui se décrit au contraire dans l'espace de Hilbert le plus simple : un espace à *deux dimensions*.

Le cas d'espèce choisi ici est celui du maser à ammoniac (nous nous appuyerons sur le traitement de la molécule NH_3 présenté au chapitre 4), mais les résultats auront une portée beaucoup plus large que cet exemple, simplifié intentionnellement. D'innombrables systèmes physiques peuvent être en effet décrits dans des espaces de Hilbert à deux ou trois dimensions, soit de façon exacte (le moment magnétique de l'électron que nous verrons plus tard, les mésons K et B neutres en physique des particules élémentaires, le problème de la masse des neutrinos, etc.), soit de façon approchée (la physique des masers et des lasers, et de multiples cas de physique atomique).

Les vecteurs d'un espace à deux dimensions sont combinaisons linéaires de deux vecteurs de base, et on appelle de tels systèmes des *systèmes à deux états*. Bien entendu ces systèmes ont un nombre infini d'états, mais tous sont des combinaisons linéaires de deux états de base, d'où cette terminologie.

1 Espace de Hilbert à deux dimensions

Soient deux vecteurs de base orthonormés $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$. On peut les représenter sous la forme matricielle :

$$|\psi_1\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |\psi_2\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (6.1)$$

$$\langle\psi_1| \Leftrightarrow (1 \quad 0) \quad \langle\psi_2| \Leftrightarrow (0 \quad 1). \quad (6.2)$$

Un vecteur quelconque $|\psi\rangle$ s'écrit :

$$|\psi\rangle = \alpha|\psi_1\rangle + \beta|\psi_2\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}, \quad (6.3)$$

$$\langle\psi| = \alpha^*\langle\psi_1| + \beta^*\langle\psi_2| \Leftrightarrow (\alpha^* \quad \beta^*), \quad (6.4)$$

avec la condition de normalisation : $\langle\psi|\psi\rangle = |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$.

Un opérateur linéaire dans cet espace est représenté par une matrice 2×2 à éléments complexes. La matrice 2×2 hermitienne la plus générale $\hat{M}$ peut s'écrire :

$$\hat{M} = \begin{pmatrix} a+d & b-ic \\ b+ic & a-d \end{pmatrix} = a\hat{I} + b\hat{\sigma}_1 + c\hat{\sigma}_2 + d\hat{\sigma}_3 \quad a, b, c, d \text{ réels,}$$

où $\hat{I}$ est la matrice unité et les matrices hermitiennes $\hat{\sigma}_k$, dites *matrices de Pauli*, sont définies comme :

$$\hat{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (6.5)$$

2 Un exemple familier : la polarisation de la lumière

Il existe un phénomène familier dont la description dans un espace de Hilbert à deux dimensions est naturelle. Il s'agit de la polarisation de la lumière.

2.1 Etats de polarisation d'un photon

Les ondes lumineuses sont transversales. Classiquement, on appelle polarisation le comportement du vecteur champ électrique dans le plan transverse à la direction de propagation. Il y a divers types de lumière polarisée, elliptique en général, circulaire, linéaire. La lumière naturelle, ou produite par une source incohérente, est non polarisée ou encore dans un mélange statistique d'états de polarisation. De la lumière dans un état de polarisation quelconque peut être préparée grâce à une succession de polariseurs et de lames quart d'onde ou demi onde. En pratique, on utilise deux types de polariseurs. Les polariseurs à une voie transmettent la lumière dont la polarisation est parallèle à leur axe, et absorbent la lumière de polarisation orthogonale. Les polariseurs

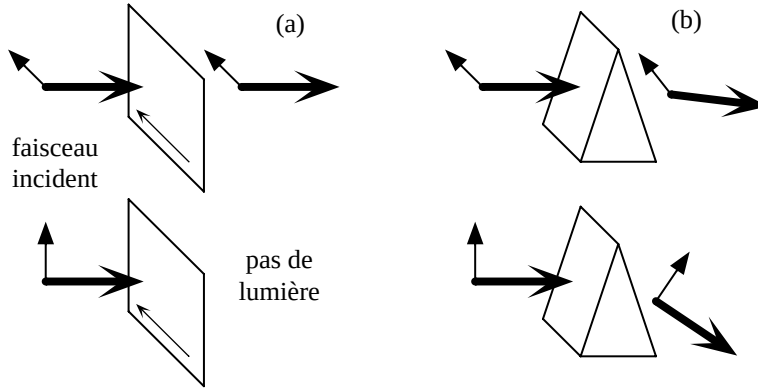


FIG. 6.1: (a) Polariseur à une voie : la lumière incidente de polarisation parallèle (resp. orthogonale) à l'axe du polariseur est transmise (resp. absorbée); (b) Polariseur à deux voies, par exemple un prisme en calcite : les deux directions de polarisation sortent dans des directions différentes. Si l'on considère le passage d'un seul photon, ce deuxième dispositif est très semblable à un appareil de Stern et Gerlach pour un spin $1/2$ (voir les chapitres 8 et 12).

à deux voies transmettent la lumière de polarisation suivant un axe donné et défléchissent la composante de polarisation orthogonale (fig. 6.1).

Plutôt que de travailler avec la description classique du vecteur champ électrique, nous allons plutôt considérer ici les *états de polarisation* des photons individuels qui composent le faisceau lumineux. Ces photons sont des particules élémentaires insécables; on ne peut pas les casser en morceaux. Un faisceau de lumière rouge d'une puissance de 1 Watt transporte 3×10^{18} photons par seconde. Ces photons n'interagissent pas les uns avec les autres car leurs distances mutuelles au sein des faisceaux lumineux qu'on réalise en pratique sont beaucoup trop grandes. Par conséquent, un faisceau lumineux est un ensemble de photons indépendants.

On décrit les états de polarisation d'un photon dans un espace de Hilbert de dimension 2. Dans cet espace, choisissons comme états de base les états de polarisation linéaire suivant l'horizontale et la verticale, notés :

$$|\rightarrow\rangle \text{ et } |\uparrow\rangle . \quad (6.6)$$

Ces états sont définis physiquement par le fait que si le photon est dans l'état de polarisation $|\rightarrow\rangle$ il passe dans le polariseur d'axe horizontal avec probabilité 1; s'il est dans l'état $|\uparrow\rangle$, il est absorbé ou défléchi par ce même polariseur (il passe avec probabilité 0). Par définition, ces états sont donc orthogonaux $\langle\uparrow|\rightarrow\rangle = 0$.

Nous allons noter $|\theta\rangle$ l'état d'un photon de polarisation dans la direction faisant un angle θ avec l'axe horizontal ($0 \leq \theta < \pi$). Cet état est une combi-

naison linéaire des états de base (6.6) :

$$|\theta\rangle = \cos\theta|\rightarrow\rangle + \sin\theta|\uparrow\rangle, \quad (6.7)$$

avec des composantes réelles.

S'il n'y avait que des états de polarisation linéaire, il n'y aurait aucune nécessité à introduire un espace de Hilbert. La géométrie dans un espace euclidien à deux dimensions, consistant dans les combinaisons linéaires de $|\rightarrow\rangle$ et $|\uparrow\rangle$ à coefficients réels, suffirait¹. On sait toutefois que l'on doit considérer en optique des états à composantes *complexes* comme :

$$|\Psi_{G,D}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\rightarrow\rangle \pm i|\uparrow\rangle). \quad (6.8)$$

On vérifiera que ces états gardent la même forme dans un changement de base d'états de polarisation linéaire. Ces états correspondent aux états de polarisation circulaire gauche et droite. Plus généralement, des états du type :

$$|\psi\rangle = \alpha|\rightarrow\rangle + \beta|\uparrow\rangle,$$

où α et β sont des nombres complexes tels que $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$, sont des états de polarisation elliptique. Il est donc obligatoire de passer par le formalisme de l'espace de Hilbert (et pas seulement le plan euclidien transverse) pour décrire l'ensemble des états de polarisation d'un photon.

2.2 Mesure de la polarisation d'un photon

Après avoir introduit l'espace de Hilbert dans lequel on décrit la polarisation du photon, nous nous tournons vers la question des mesures. Considérons d'abord un faisceau de lumière polarisé linéairement. La direction de la polarisation du faisceau est celle de l'axe d'un polariseur, par exemple l'axe horizontal. Si un faisceau d'intensité I_0 rencontre un deuxième polariseur (appelé analyseur) dont l'axe fait un angle θ avec le premier, l'intensité transmise est $I_0 \cos^2 \theta$ (loi de Malus).

Décrivons cela en termes de photons qui sont, rappelons-le, des particules insécables. Lorsqu'un photon arrive sur un polariseur, quel que soit son *état* de polarisation, ou bien il passe, ou bien il ne passe pas. La description de la loi de Malus en termes de photons est qu'un photon issu du premier polariseur a une *probabilité* $\cos^2 \theta$ de traverser le second. C'est donc une fraction $\cos^2 \theta$ des photons incidents que l'on observe à la sortie.

¹La polarisation provient de ce que le photon est une particule de spin un. Comme nous le verrons au chapitre 10, la description du degré de liberté correspondant à un spin un devrait être faite dans un espace de Hilbert à trois dimensions. Le fait que l'espace de Hilbert est ici de dimension 2 au lieu de 3 (c'est à dire que l'état de polarisation parallèle à l'impulsion du photon n'existe pas) provient de l'invariance de jauge et du fait que le photon est une particule de masse nulle. Ce fait correspond directement à la transversalité des ondes lumineuses.

Cela peut se retrouver à partir des principes généraux du chapitre précédent. En observant si un photon est passé ou non avec un polariseur d'axe θ , on effectue une mesure qui donne deux issues : 1 (transmission) ou 0 (pas de transmission). L'opérateur $\hat{A}_\theta$ associé à cette mesure est le projecteur sur l'état $|\theta\rangle$, c'est-à-dire la matrice hermitienne 2×2 :

$$\hat{A}_\theta = |\theta\rangle\langle\theta| = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & \cos \theta \sin \theta \\ \cos \theta \sin \theta & \sin^2 \theta \end{pmatrix} .$$

Cet opérateur possède deux états propres : $|\theta\rangle$, associé à la valeur propre 1, et $|\bar{\theta}\rangle$, associé à la valeur propre 0 (avec $\bar{\theta} = \theta \pm \pi/2$, en sorte que $\langle\theta|\bar{\theta}\rangle = 0$). En particulier, la probabilité qu'un photon initialement dans l'état $|\rightarrow\rangle$ passe, est :

$$P(\theta) = |\langle\theta|\rightarrow\rangle|^2 = \cos^2 \theta ,$$

comme on s'y attend d'après la loi de Malus.

Considérons un photon polarisé circulairement dans un état initial donné par (6.8). Dans ce cas, on obtient :

$$P_{G,D}(\theta) = |\langle\theta|\Psi_{G,D}\rangle|^2 = \left| \frac{e^{\pm i\theta}}{\sqrt{2}} \right|^2 = \frac{1}{2} .$$

Le résultat est indépendant de l'angle de l'analyseur θ , comme on s'y attend pour de la lumière polarisée circulairement.

2.3 Mesures successives et « logique quantique »

On dispose deux polariseurs croisés (fig. 6.2a). Aucune lumière ne passe puisque deux états de polarisations perpendiculaires sont orthogonaux. Entre ces deux polariseurs croisés, glissons maintenant un troisième polariseur à un angle θ (fig. 6.2b). La lumière revient, alors que nous avons introduit un objet absorbant ou, au mieux, transparent ! Il est simple d'interpréter ce résultat en termes d'états quantiques de polarisation. En effet, un photon, initialement dans un état de polarisation horizontale par exemple, passe dans le premier polariseur avec probabilité $P_1 = 1$. Il est transmis par le deuxième polariseur à angle θ avec une probabilité $P_2 = \cos^2 \theta$. Après ce passage, il est (réduction du paquet d'ondes) dans le nouvel état $|\theta\rangle$. Par conséquent, la probabilité qu'il passe dans le troisième polariseur (vertical) est $P_3 = |\langle\uparrow|\theta\rangle|^2 = \sin^2 \theta$. Au total, la probabilité qu'il traverse le dispositif des trois polariseurs est $P = P_1 P_2 P_3 = \sin^2(2\theta)/4$ qui ne s'annule que pour $\theta = 0$ et $\theta = \pi/2$, c'est-à-dire si le polariseur intermédiaire est aligné sur l'un des deux autres.

Sur cet exemple, il apparaît clairement que la logique probabiliste classique est en défaut. Mettons, l'une après l'autre, deux « portes » logiques contradictoires comme pile ou face. La probabilité qu'une pièce de monnaie franchisse l'ensemble des deux est nulle. Insérons, entre les deux, une autre porte logique qui correspond à un autre critère physique, par exemple « pièce

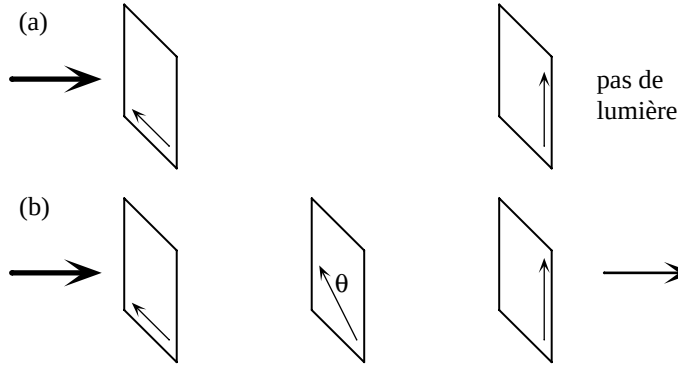


FIG. 6.2: (a) Aucune lumière n'est transmise par un ensemble de deux polariseurs d'axes perpendiculaires. (b) Si l'on introduit un autre polariseur entre les deux polariseurs de (a), de la lumière passe au travers de l'ensemble du dispositif. L'intensité relative de la lumière transmise est $\sin^2(2\theta)/4$.

nord-américaine » ou « pièce européenne ». Dans un monde financier quantique, on s'apercevrait que la moitié des pièces qui étaient tombées sur le côté pile, et dont nous savons qu'elles sont européennes, sont en fait retombées du côté face ! Dans ce monde, les affaires seraient compliquées. Tout cela n'est que le fonctionnement de l'ensemble « principe de superposition + réduction du paquet d'ondes ». C'est aussi le reflet de ce que les valeurs de la polarisation du photon suivant deux axes différents ne peuvent pas être connues simultanément, car, nous le verrons au chapitre 7, les observables $\hat{A}_0$, $\hat{A}_\theta$ et $\hat{A}_{\pi/2}$ ne commutent pas. Le résultat physique est différent suivant que le polariseur d'axe θ est placé avant le polariseur vertical (comme sur la figure 6.2b) ou après.

3 Le modèle de la molécule d'ammoniac

3.1 Restriction à un espace de Hilbert de dimension 2

Reprenons le calcul fait au chapitre 4, § 5, sur un modèle de puits de potentiel double pour la molécule NH_3 . Les deux niveaux d'énergie les plus bas correspondent à des fonctions d'onde spatiales $\psi_S(x)$ et $\psi_A(x)$ respectivement symétrique et antisymétrique, les énergies correspondantes étant $E_S = E_0 - A$, $E_A = E_0 + A$, $A > 0$. Les autres niveaux d'énergie E_α , sont tels que $E_\alpha - E_0 \gg A$. L'écartement $2A$ des deux niveaux E_S et E_A est donc très petit par rapport à l'écartement d'un de ces niveaux avec les autres niveaux d'énergie du système. Par exemple, dans la molécule d'ammoniac NH_3 , on a $2A \sim 10^{-4}$ eV ; le premier état excité est lui aussi clivé en deux sous-niveaux $E_S^1 = E_1 - A_1$ et $E_A^1 = E_1 + A_1$ avec $2A_1 \sim 5 \cdot 10^{-3}$ eV et $E_1 - E_0 \sim 0,12$ eV.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux seuls états combinaisons

linéaires des deux états $|\psi_S\rangle$ et $|\psi_A\rangle$ de plus basse énergie :

$$|\psi\rangle = \lambda|\psi_S\rangle + \mu|\psi_A\rangle \quad . \quad (6.9)$$

Quel est le sens physique de cette restriction ? La molécule NH_3 est un système très complexe. Notons $\{\varepsilon_n\}$ la suite ordonnée de ses niveaux d'énergie et $|n\rangle$ les états propres correspondants. Un état général de la molécule s'écrira :

$$|\psi\rangle = \sum a_n |n\rangle , \quad (6.10)$$

où la probabilité de trouver la molécule dans l'état d'énergie ε_n est $P(\varepsilon_n) = |a_n|^2$. Il n'est pas difficile physiquement d'imposer des contraintes sur l'énergie des molécules dans un gaz, par exemple si ce gaz est en équilibre thermique avec son environnement. Nous savons qu'à une température T , le rapport des populations de molécules d'énergie E_i et E_j est donné par la loi de Boltzmann :

$$N(E_j)/N(E_i) = e^{-(E_j-E_i)/k_B T} ,$$

où k_B est la constante de Boltzmann. Avec les données numériques ci-dessus, on vérifiera qu'à une température de 100 K, $N(E_S)/N(E_A) \sim 1$, alors que $N(E'_S)/N(E_S) \sim N(E'_A)/N(E_S) < 10^{-6}$. Par conséquent, la probabilité de trouver la molécule dans un état d'énergie supérieure est donc très faible, et nous pouvons en très bonne approximation représenter l'état (6.10) de chaque molécule par une combinaison des seuls états $|\psi_S\rangle$ et $|\psi_A\rangle$ comme dans (6.9).

3.2 Base $\{|\psi_S\rangle, |\psi_A\rangle\}$

Plaçons-nous dans la base des états propres de l'énergie $\{|\psi_S\rangle, |\psi_A\rangle\}$. Un vecteur d'état quelconque $|\psi\rangle = \lambda|\psi_S\rangle + \mu|\psi_A\rangle$, où λ et μ sont des nombres complexes tels que $|\lambda|^2 + |\mu|^2 = 1$, s'écrit dans cette base :

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \lambda \\ \mu \end{pmatrix} \quad . \quad (6.11)$$

Les nombres $|\lambda|^2$ et $|\mu|^2$ sont les probabilités de trouver, lors d'une mesure de l'énergie, les valeurs E_S et E_A . L'opérateur hamiltonien $\hat{H}$ est diagonal dans cette base :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 - A & 0 \\ 0 & E_0 + A \end{pmatrix} \quad . \quad (6.12)$$

Bien entendu, il ne s'agit pas de l'hamiltonien total de la molécule NH_3 , qui est une matrice infinie agissant sur les états (6.10). C'est la *restriction* de cet hamiltonien au sous-espace à deux dimensions qui nous intéresse.

L'évolution dans le temps du vecteur d'état défini à $t = 0$ par (6.11) se calcule en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (6.13)$$

et s'écrit donc immédiatement :

$$|\psi(t)\rangle = \exp(-iE_0t/\hbar) \begin{pmatrix} \lambda \exp(i\omega_0 t/2) \\ \mu \exp(-i\omega_0 t/2) \end{pmatrix}, \quad (6.14)$$

où nous avons introduit la pulsation de Bohr ω_0 du système :

$$2A = \hbar\omega_0. \quad (6.15)$$

On peut définir les états $|\psi_D\rangle$ et $|\psi_G\rangle$ qui représentent respectivement les configurations classiques d'une particule à droite ou à gauche, à partir de :

$$|\psi_D\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_S\rangle + |\psi_A\rangle) \quad |\psi_G\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_S\rangle - |\psi_A\rangle), \quad (6.16)$$

soit, sous forme matricielle :

$$|\psi_D\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad |\psi_G\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \quad (6.17)$$

Ces états $|\psi_D\rangle$ et $|\psi_G\rangle$ sont états propres de la matrice σ_1 (6.5) avec valeurs propres ± 1 . On définit ainsi une observable $\hat{X}$ que nous appellerons observable *disposition de la particule par rapport au centre* :

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{X}|\psi_D\rangle = |\psi_D\rangle; \quad \hat{X}|\psi_G\rangle = -|\psi_G\rangle \quad (6.18)$$

Cette observable a pour valeurs propres ± 1 . Si le résultat de la mesure est $+1$, la particule est « dans le puits de droite » ; si le résultat est -1 , elle est « dans le puits de gauche ». Cette observable $\hat{X}$ n'est pas exactement, au sens des fonctions d'onde, l'observable position de la particule. Elle détermine la disposition par rapport au centre du potentiel de la particule. On peut vérifier que si l'on tente de définir la position de la particule avec une précision meilleure que la demi largeur de chaque puits, les relations de Heisenberg font que l'on ne peut plus demeurer dans l'approximation d'un système à deux états. En effet, une définition plus précise de la position entraîne un étalement en impulsion et en énergie cinétique. On rapprochera (6.18) du premier bloc 2×2 de (5.34) donnant la matrice $\hat{x}$ pour l'oscillateur harmonique.

Par un calcul direct, la valeur moyenne $\langle x \rangle$ de l'observable $\hat{X}$ dans l'état $|\psi(t)\rangle$ de (6.14) est :

$$\langle x \rangle = \lambda^* \mu e^{-i\omega_0 t} + \lambda \mu^* e^{i\omega_0 t}. \quad (6.19)$$

En particulier, si à $t = 0$ la particule est « à droite » ($\lambda = \mu = 1/\sqrt{2}$), on obtient :

$$\langle x \rangle = \cos \omega_0 t. \quad (6.20)$$

Comme nous l'avons vu au chapitre 4, la particule oscille entre la gauche et la droite au cours du temps avec la pulsation ω_0 . On retrouve le phénomène *d'inversion* à la période $\tau = 2\pi/\omega_0 = \pi\hbar/A$.

3.3 Base $\{|\psi_D\rangle, |\psi_G\rangle\}$

Les deux vecteurs $|\psi_G\rangle$ et $|\psi_D\rangle$ forment bien évidemment une autre base de l'espace de Hilbert. Dans cette base, qui correspond aux configurations d'équilibre classiques, il est intéressant de voir l'origine du phénomène d'inversion. On écrit les vecteurs de base comme :

$$|\psi_D\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |\psi_G\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} . \quad (6.21)$$

Dans cette base, les états $|\psi_S\rangle$ et $|\psi_A\rangle$ s'écrivent :

$$|\psi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad |\psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} . \quad (6.22)$$

Ici, le phénomène *d'interférences* apparaît sous une forme (presque trop) banale : $|\psi_D\rangle$ (resp. $|\psi_G\rangle$) est une superposition linéaire des états $|\psi_S\rangle$ et $|\psi_A\rangle$ qui interfère destructivement à gauche (resp. à droite).

Dans cette base, l'observable $\hat{X}$ est diagonale :

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} . \quad (6.23)$$

En revanche, l'hamiltonien $\hat{H}$ ne l'est pas. Il a la forme :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix} , \quad (6.24)$$

dont les vecteurs propres sont $|\psi_S\rangle$ et $|\psi_A\rangle$ avec valeurs propres $E_0 \mp A$ comme on s'y attend.

Les termes non diagonaux dans l'hamiltonien ci-dessus sont appelés *termes de transition*. Ce sont eux qui induisent les transitions périodiques des états $|\psi_D\rangle$ et $|\psi_G\rangle$ l'un vers l'autre : plus A est grand, plus cette transition est rapide.

Le formalisme matriciel a considérablement simplifié les choses par rapport aux calculs du chapitre 4. Bien entendu, un élément essentiel de ce calcul matriciel est la donnée du paramètre A , que nous avons pu calculer analytiquement pour le potentiel en double puits carré. Dans de nombreux cas, le calcul analytique ou numérique de ce paramètre est trop complexe et seule une détermination expérimentale est possible. Néanmoins, une fois cette valeur connue, le résultat du calcul matriciel est pratiquement immédiat.

4 Molécule NH₃ dans un champ électrique

Munis de ces techniques, nous pouvons aborder le principe du *maser* qui a révolutionné la physique des ondes hertziennes et l'astrophysique. Nous considérons le cas spécifique du maser à ammoniac.

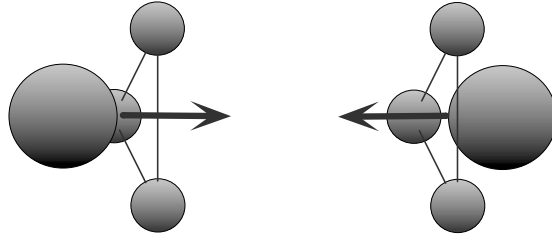


FIG. 6.3: Les deux configurations classiques de la molécule NH_3 et le dipôle électrique correspondant.

Il y a une multitude d'autres types de masers (et de lasers dont le principe est semblable), fondés sur des effets physiques différents, mais la description mathématique de ces systèmes sera toujours semblable à ce que nous exposons ici. Dans certains cas, il faudra faire intervenir davantage d'états de base (systèmes à trois, quatre niveaux, etc.) mais qualitativement les résultats physiques se comprendront facilement à partir des systèmes à deux états dont NH_3 est le prototype.

4.1 Le couplage de NH_3 à un champ électrique

Dans les configurations classique de la molécule représentées en figure 6.3, celle-ci possède un moment électrique dipolaire $\mathbf{D}$. Ce moment dipolaire est porté par l'axe de symétrie de la molécule pour des raisons de symétrie évidentes. L'atome d'azote est électronégatif et attire les électrons, d'où l'orientation de $\mathbf{D}$ qui change de signe si la molécule se retourne.

Plaçons notre molécule dans un champ électrique statique $\mathcal{E}$. Classiquement, l'énergie potentielle W de la molécule dans un champ $\mathcal{E}$ s'écrit :

$$W = -\mathbf{D} \cdot \mathcal{E} . \quad (6.25)$$

Supposons pour simplifier que le champ $\mathcal{E}$ est parallèle à x . Nous nous posons la question de connaître la forme de l'observable énergie potentielle $\hat{W}$ correspondante.

Nous travaillons désormais dans la base $\{|\psi_S\rangle, |\psi_A\rangle\}$. Pour le problème qui nous intéresse (système à deux états), le choix naturel pour l'observable *moment dipolaire électrique* de la molécule est de supposer qu'elle est proportionnelle à l'observable $\hat{X}$ définie plus haut :

$$\hat{D} = d_0 \hat{X} = \begin{pmatrix} 0 & d_0 \\ d_0 & 0 \end{pmatrix} , \quad (6.26)$$

où d_0 est un paramètre mesurable de la molécule (expérimentalement $d_0 \sim 3 \cdot 10^{-11}$ eV/(V/m)). Autrement dit, nous supposons que si, en mesurant la disposition (droite ou gauche) de la molécule, nous trouvons les valeurs ± 1 avec certaines probabilités, en mesurant son moment électrique dipolaire, nous

trouverons $\pm d_0$ avec les *mêmes* probabilités. Ce choix reproduit bien le fait que D change de signe lorsque la molécule se retourne.

Le choix naturel pour l'observable énergie potentielle de la molécule dans le champ, consiste alors à s'inspirer de la formule classique (6.25), c'est-à-dire considérer le produit de l'observable $\hat{D}$ par la valeur du champ $\mathcal{E}$:

$$\hat{W} = -\mathcal{E}\hat{D} = \begin{pmatrix} 0 & -\eta \\ -\eta & 0 \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \eta = \mathcal{E}d_0 \quad . \quad (6.27)$$

Bien entendu, ce choix, quelque naturel qu'il puisse paraître, a pour réelle justification qu'il conduit à une explication correcte des résultats expérimentaux.

Dans le système complexe qu'est NH₃, pour toute configuration spatiale de l'ensemble des particules, on peut définir les barycentres $\mathbf{r}_+$ et $\mathbf{r}_-$ des charges positives (4 noyaux) et des charges négatives (10 électrons). Pour cette configuration, le moment dipolaire est $\mathbf{D} = Q(\mathbf{r}_+ - \mathbf{r}_-)$ avec $Q = 10q$ (q est la charge élémentaire). Par le principe de correspondance, l'observable $\hat{W}$ est $\hat{W} = -\mathcal{E} \cdot \hat{\mathbf{D}} = -Q \mathcal{E} \cdot (\hat{\mathbf{r}}_+ - \hat{\mathbf{r}}_-)$. La forme (6.27) est la restriction de cet opérateur au sous-espace à deux dimensions qui nous intéresse ici.

4.2 Niveaux d'énergie dans un champ fixe

Dans un champ $\mathcal{E}$, l'hamiltonien de la molécule est donc :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 - A & -\eta \\ -\eta & E_0 + A \end{pmatrix} = E_0 \hat{I} - \sqrt{A^2 + \eta^2} \begin{pmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta \\ \sin 2\theta & -\cos 2\theta \end{pmatrix} \quad (6.28)$$

avec $\tan 2\theta = \eta/A$ et $-\pi/4 < \theta < \pi/4$, et où $\hat{I}$ est la matrice unité. Les valeurs propres et vecteurs propres de $\hat{H}$ s'obtiennent aisément :

$$E_- = E_0 - \sqrt{A^2 + \eta^2} \quad |\psi_-\rangle = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix} , \quad (6.29)$$

$$E_+ = E_0 + \sqrt{A^2 + \eta^2} \quad |\psi_+\rangle = \begin{pmatrix} -\sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} . \quad (6.30)$$

Validité de ce calcul. La règle du jeu est de pouvoir se restreindre aux états d'énergie les plus bas. Il y a donc une limite sur la valeur $\mathcal{E}$ du champ : il doit être tel que $E_+ \ll E_1$ où E_1 est l'énergie du premier état excité. Autrement, les états d'énergie supérieure doivent être incorporés dans le calcul. Étant données les valeurs de A et de $E_1 - E_0$ pour NH₃, il y a une bonne marge de manœuvre. L'approximation est justifiée pour tout champ réalisable en laboratoire. Deux cas limites intéressants sont à considérer.

1. Champ faible. Dans le régime de champ faible, $\theta \ll 1$ et les niveaux et états propres sont alors à l'ordre le plus bas non nul en $\mathcal{E}$:

$$E_{\mp} \simeq E_0 \mp \left(A + \frac{d_0^2 \mathcal{E}^2}{2A} \right) , \quad (6.31)$$

$$|\psi_-\rangle \simeq |\psi_S\rangle + \frac{d_0 \mathcal{E}}{2A} |\psi_A\rangle \quad |\psi_+\rangle \simeq |\psi_A\rangle - \frac{d_0 \mathcal{E}}{2A} |\psi_S\rangle . \quad (6.32)$$

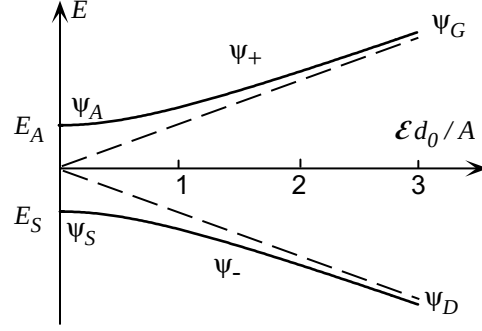


FIG. 6.4: Énergies propres d'une molécule NH_3 dans un champ électrique.

En l'absence de champ, chaque état propre de $\hat{H}$ est symétrique ou antisymétrique et la valeur moyenne du dipôle D dans ces états est nulle. L'effet d'un champ faible est de polariser partiellement la molécule. La valeur moyenne du moment dipolaire induit dans les états $|\psi_-\rangle$ et $|\psi_+\rangle$ est proportionnelle à $\mathcal{E}$:

$$\langle D \rangle_{\mp} \simeq \pm \frac{d_0^2}{A} \mathcal{E} .$$

La quantité d_0^2/A s'appelle la polarisabilité de la molécule. Elle est grande pour NH_3 car la valeur de A est faible. Le déplacement des niveaux d'énergie varie quadratiquement avec le champ $\mathcal{E}$. Cela se comprend puisque l'énergie d'interaction est proportionnelle au produit du champ $\mathcal{E}$ par le dipôle induit dans la molécule, lui-même proportionnel au champ.

2. Champ fort. Si le champ est fort, c'est-à-dire $\eta \gg A$, l'angle de mélange approche $\theta \sim \pi/4$, et les valeurs propres et états propres sont alors :

$$E_{\pm} \simeq E_0 \pm d_0 \mathcal{E} \quad |\psi_-\rangle \simeq |\psi_D\rangle \quad |\psi_+\rangle \simeq -|\psi_G\rangle . \quad (6.33)$$

En régime de champ fort, les états propres de l'hamiltonien correspondent à une molécule presque complètement polarisée :

$$\langle D \rangle_{\mp} \simeq \pm d_0 .$$

Les énergies sont approximativement *linéaires* dans le champ, comme pour un dipôle classique.

Entre ces deux cas limites, on voit que deux effets sont en compétition pour déterminer les états propres de l'hamiltonien total. Le terme de transition A , dû à l'effet tunnel, tend à symétriser la structure de la molécule et à favoriser les états $|\psi_S\rangle$ ou $|\psi_A\rangle$. La présence du champ la polarise et tend à favoriser au contraire les configurations classiques $|\psi_D\rangle$ et $|\psi_G\rangle$. La figure 4.2 donne l'évolution des niveaux d'énergie en fonction de l'intensité du champ (en unités A/d_0). Le moment électrique dipolaire d_0 de l'ammoniac vaut $d_0 \sim 3 \cdot 10^{11}$

eV/(V/m). La démarcation entre les deux régimes se situe vers $\mathcal{E}_c = A/d_0 \sim 1,7 \cdot 10^6$ V/m. À titre de comparaison, pour la molécule PH_3 où le clivage A est beaucoup plus faible, on aurait $A/d_0 \sim 30$ V/m.

4.3 Force subie dans un champ inhomogène

Plaçons-nous en régime de champ faible, où les niveaux d'énergie sont donnés par (6.31). Le terme $d_0^2 \mathcal{E}^2 / 2A$ peut être interprété comme un terme d'énergie potentielle de la molécule dans le champ, dont nous voyons qu'il a un *signe opposé* suivant que l'état interne de la molécule est $|\psi_- \rangle$ ou $|\psi_+ \rangle$.

Préparons un jet moléculaire se propageant suivant une direction x , auquel nous faisons traverser une région où règne un champ électrique inhomogène. Ces molécules sont de « gros » objets, et leur mouvement peut être décrit en bonne approximation de façon classique². En passant dans ce champ inhomogène, elles vont subir une force :

$$\mathbf{F}_\mp = \pm \nabla \left(\frac{d_0^2 \mathcal{E}^2}{2A} \right) . \quad (6.34)$$

Le signe de cette force dépend de *l'état interne* ($|\psi_- \rangle$ ou $|\psi_+ \rangle$) de la molécule. Par conséquent, à la sortie de la zone de champ inhomogène, le faisceau initial sera séparé en deux faisceaux, l'un ne contenant que des molécules dans l'état $|\psi_S \rangle$, l'autre des molécules dans l'état $|\psi_A \rangle$.

Dans le cas spécifique d'un maser à ammoniac, le champ électrique inhomogène est tel que $\mathcal{E}^2 \propto y^2 + z^2$. Les molécules dans l'état $|\psi_+ \rangle$ se trouvent alors dans un potentiel $d_0^2 \mathcal{E}^2 / 2A$ qui est harmonique dans le plan yz perpendiculaire à la direction du faisceau. Leur trajectoire est la superposition d'un mouvement linéaire suivant x et de petites oscillations dans le plan transverse. À l'inverse, des molécules dans l'état $|\psi_- \rangle$ sont placées dans un potentiel harmonique inversé $-d_0^2 \mathcal{E}^2 / 2A$ et sont expulsées du voisinage de l'axe x . L'inhomogénéité du champ permet donc de trier les molécules qui sont dans l'état (de structure interne) $|\psi_+ \rangle \sim |\psi_A \rangle$, en les séparant spatialement des molécules dans l'état $|\psi_- \rangle \sim |\psi_S \rangle$.

Le jet obtenu ne correspond pas à un équilibre thermodynamique puisque l'état le plus peuplé n'est pas l'état fondamental $|\psi_S \rangle$. On appelle ce type d'opération une *inversion de population*. Le dispositif simple ci-dessus n'est qu'un exemple parmi une multitude de techniques d'inversion de population. L'inversion de population rompt l'équilibre thermodynamique qui existait entre les états $|\psi_S \rangle$ et $|\psi_A \rangle$ dans le faisceau initial.

Commentaires :

1) Un faisceau dans l'état pur $|\psi_+ \rangle$ sera focalisé et un faisceau dans l'état $|\psi_- \rangle$ sera défocalisé. Il n'est pas du tout évident de deviner ce qui se passera pour un faisceau dans la superposition quantique $\alpha|\psi_- \rangle + \beta|\psi_+ \rangle$. Nous étudierons ce

²Le raisonnement qui suit sera justifié rigoureusement, à partir du théorème d'Ehrenfest, lors de l'interprétation de l'expérience de Stern et Gerlach (chapitre 8).

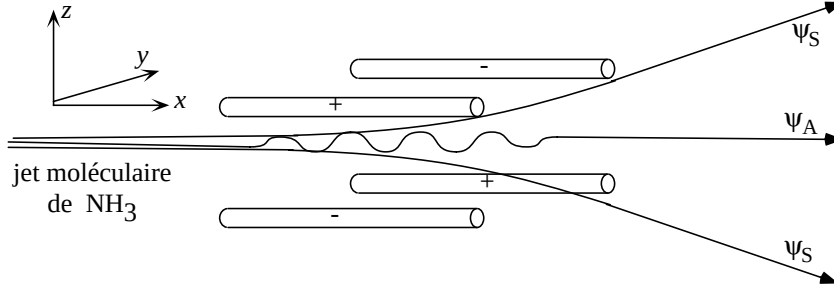


FIG. 6.5: Stabilisation du faisceau $|\psi_+\rangle$ et divergence du faisceau $|\psi_-\rangle$ dans un champ électrique quadrupolaire ($\mathcal{E}^2 \propto y^2 + z^2$).

problème sur le cas semblable de l'expérience de Stern et Gerlach au chapitre 8. Le résultat net est l'on observe deux faisceaux émergents d'intensités relatives $|\alpha|^2$ et $|\beta|^2$ respectivement défocalisé et focalisé. Les molécules du faisceau défocalisé seront dans l'état interne $|\psi_-\rangle$, les autres dans $|\psi_+\rangle$.

2) On peut se poser la question de savoir s'il est légitime de supposer le champ électrique parallèle à l'axe de la molécule. Pour traiter cette question correctement, il faut considérer la véritable structure des états symétrique et antisymétrique, ce qui demande de connaître leur moment cinétique (chapitre 10). On trouve alors que chaque niveau E_S et E_A est en fait dégénéré. On peut choisir une base des sous-espace propres correspondants $\mathcal{E}_S$ et $\mathcal{E}_A$ telle que chaque état de base corresponde à une valeur donnée de la projection du moment cinétique suivant un axe donné, par exemple la direction du champ électrique à l'endroit où se trouve la molécule. Le traitement exact est plus compliqué³ que ce que nous venons de présenter, mais les conclusions restent les mêmes. L'état interne des molécules peut être développé sur ces états de base, dont certains sont focalisés (comme $|\psi_+\rangle$), et les autres expulsés du centre du faisceau (comme $|\psi_-\rangle$).

5 Champ oscillant et effet maser

Pour passer au principe du maser, nous allons obliger les molécules sélectionnées dans l'état $|\psi_A\rangle$ à restituer leur énergie $2A$ en retombant dans l'état fondamental $|\psi_S\rangle$. Spontanément, les molécules se désexcitent, mais avec une vie moyenne très longue de l'ordre d'un mois. On *stimule* cette émission en soumettant ces molécules à un champ électrique oscillant de pulsation ω : $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega t$, à condition que ω soit accordée à la fréquence de Bohr ω_0 du système.

³Voir l'article de J.P. Gordon et al, Phys. Rev. **99**, 1264 (1955), où les auteurs prennent également en considération le clivage hyperfin des niveaux E_S et E_A .

Posons encore $\eta = d_0 \mathcal{E}_0$; l'hamiltonien dépend maintenant du temps :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 - A & -\eta \cos \omega t \\ -\eta \cos \omega t & E_0 + A \end{pmatrix} . \quad (6.35)$$

On ne peut plus parler d'états stationnaires et il faut résoudre l'équation de Schrödinger $i\hbar(d/dt)|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle$ pour connaître l'évolution d'un état.

Ecrivons le vecteur d'état d'une molécule comme :

$$|\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} .$$

L'équation de Schrödinger se ramène au système différentiel linéaire du premier ordre :

$$i\hbar \dot{a} = (E_0 - A)a - \eta b \cos \omega t , \quad (6.36)$$

$$i\hbar \dot{b} = (E_0 + A)b - \eta a \cos \omega t . \quad (6.37)$$

En posant $a(t) = e^{-i(E_0 - A)t/\hbar} \alpha(t)$ et $b(t) = e^{-i(E_0 + A)t/\hbar} \beta(t)$, on obtient :

$$2i\dot{\alpha} = -\omega_1 \beta \left(e^{i(\omega - \omega_0)t} + e^{-i(\omega + \omega_0)t} \right) , \quad (6.38)$$

$$2i\dot{\beta} = -\omega_1 \alpha \left(e^{-i(\omega - \omega_0)t} + e^{i(\omega + \omega_0)t} \right) . \quad (6.39)$$

Ce système fait intervenir trois pulsations :

$$\omega, \quad \omega_0 = 2A/\hbar, \quad \text{et} \quad \omega_1 = \eta/\hbar = d_0 \mathcal{E}_0/\hbar . \quad (6.40)$$

Physiquement, ce système différentiel correspond à des oscillations forcées avec un phénomène de *résonance*⁴ à $\omega = \omega_0$. Sa résolution analytique exacte n'est pas possible, mais on peut en obtenir une excellente solution approchée, au voisinage de la résonance $\omega \sim \omega_0$, en négligeant les termes oscillant rapidement $e^{\pm i(\omega + \omega_0)t}$. On se ramène alors à un système différentiel exactement soluble que nous étudierons en détail pour le cas de la résonance magnétique (chapitre 12). Nous nous contentons ici d'en donner la solution. La probabilité de transition $P_{A \rightarrow S}(t)$ qu'au bout du temps t ces molécules, sous l'influence du champ oscillant, soient passées dans l'état $|\psi_S\rangle$ et se soient donc « vidées » de l'énergie $2A = E_A - E_S$ est donnée par :

$$P_{A \rightarrow S}(t) \simeq \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \sin^2 \left(\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \frac{t}{2} \right) . \quad (6.41)$$

Cette formule est due à Rabi. Comme on le voit sur la figure 6.6a, la probabilité $P_{A \rightarrow S}(t)$ oscille dans le temps entre 0 et une valeur maximum $P_{\max}$ donnée par :

$$P_{\max} = \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} .$$

⁴Il y a en fait deux résonances à $\omega = \pm \omega_0$, mais ces deux valeurs sont équivalentes pour ce qui nous concerne.

Lorsqu'on fait varier la pulsation ω du champ appliqué (figure 6.6b), la probabilité maximale $P_{\max}$ a un comportement résonant caractéristique, avec un maximum égal à 1 pour $\omega = \omega_0$. La largeur à mi-hauteur de la courbe de résonance est ω_1 .

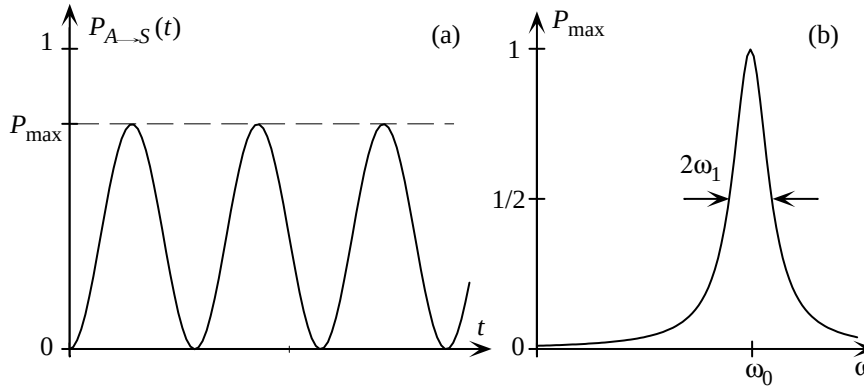


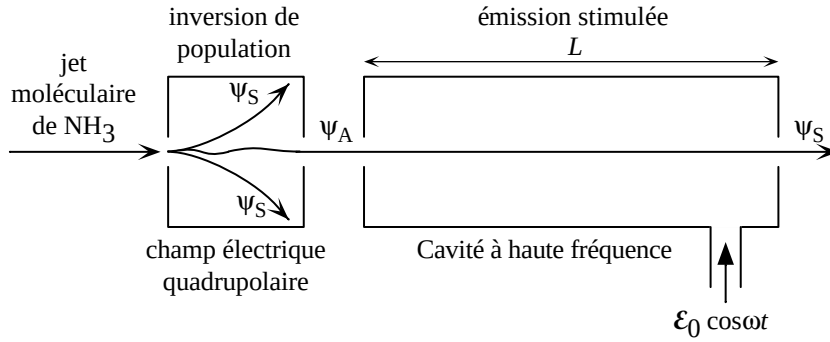
FIG. 6.6: Oscillation de Rabi. (a) : Probabilité de trouver la molécule dans l'état $|\psi_S\rangle$ en fonction du temps. (b) : Courbe de résonance montrant la probabilité maximum de transition en fonction de la pulsation ω du champ externe.

Si la fréquence du champ est accordée au voisinage de la résonance, c'est-à-dire $|\omega - \omega_0| \ll \omega_1$, pratiquement toutes les molécules se vident de leur énergie $2A$ au bout du temps $T = \pi/\omega_1$. Cette émission d'énergie se fait sous la forme d'un rayonnement électromagnétique de fréquence $\nu = \omega_0/2\pi = 24$ GHz. On appelle cela le phénomène d'*émission stimulée*. Plus ω_1 est faible, plus la courbe de résonance de la figure 6.6b est étroite, et plus le temps qu'il faut pour restituer l'énergie est grand.

Livrées à elles-mêmes, les molécules dans l'état $|\psi_A\rangle$ retombent dans l'état $|\psi_S\rangle$ par le phénomène d'émission *spontanée*. Le temps moyen de l'émission spontanée est très long (1 mois). Par le mécanisme d'émission stimulée, on a forcé cette transition à se faire très rapidement ($T \sim 7 \cdot 10^{-8}$ s pour un champ $\mathcal{E}_0 \sim 10^3$ V m $^{-1}$). C'est Einstein qui, en 1917, dans une analyse de l'équilibre matière-rayonnement, a le premier compris l'existence du phénomène d'émission stimulée.

6 Principe et applications du maser

Un dispositif schématique de MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) est représenté sur la figure 6.7. À partir d'un jet moléculaire de vitesse v , on sépare les molécules dans l'état $|\psi_A\rangle$ par un champ électrique inhomogène (cf. § 4.3). On fait ensuite passer le faisceau ainsi préparé dans une cavité à haute fréquence où règne un champ $\mathcal{E}_0 \cos \omega_0 t$

FIG. 6.7: Schéma d'un dispositif de maser à NH_3 .

et dont la longueur L est ajustée⁵ de façon à ce que $L/v = T = (2n+1)\pi/\omega_1$. A la sortie, les molécules sont dans l'état $|\psi_S\rangle$ et ont restitué à la cavité leur énergie $2A$ sous forme d'un rayonnement électromagnétique de pulsation ω_0 . Il y a trois types principaux d'utilisation d'un tel dispositif.

1. Amplificateur. On peut *amplifier* de façon très sélective, et sans bruit de fond, un signal très faible (pour NH_3 , on peut facilement sélectionner une bande de largeur 3 kHz, soit $\delta\omega/\omega \sim 10^{-7}$). D'où des applications extrêmement importantes en radioastronomie pour l'étude du milieu interstellaire.

À l'origine, Townes utilisait un faisceau de 10^{14} molécules par seconde d'où une puissance à résonance de 10^{-9} W. À l'heure actuelle, on utilise des masers à l'état solide, comme un cristal de rubis (un cristal Al_2O_3 avec des ions de Cr^{+3} d'une concentration d'environ 0,05 %). Cela permet d'atteindre des gains de 36 dB. De tels masers furent utilisés en 1965 par A. Penzias et R. W. Wilson lorsqu'il firent la découverte du rayonnement fossile à 3 Kelvin, qui constitue l'une des preuves observationnelles les plus nettes du Big Bang.

Tel que nous le présentons, le dispositif de la figure (6.7) n'est pas un amplificateur mais un émetteur ou un oscillateur, puisque la puissance de sortie ne dépend pas de l'intensité du signal d'entrée. Pour voir le dispositif fonctionner en amplificateur, il faut calculer sa réponse à un signal incohérent étalé en fréquence. Notre calcul concernait explicitement un champ excitateur monochromatique et cohérent.

2. Oscillateur. Un champ de pulsation ω_0 va *s'auto-entretenir* dans la cavité. En évacuant l'onde émise, très monochromatique, on dispose d'un oscillateur extrêmement stable.

⁵Il n'est pas nécessaire que L soit *exactement* ajustée à la bonne valeur ; la probabilité de transition est appréciable si l'on n'a pas la malchance de tomber près des valeurs défavorables $T = 2n\pi/\omega_1$. En pratique, un dispositif d'asservissement ajuste en permanence la longueur de la cavité pour que le signal soit maximal.

3. Horloges atomiques. Les horloges atomiques, qui sont les étalons de temps actuels, fonctionnent suivant un principe très voisin. De tels appareils utilisent un jet d'atomes de césium (isotope ^{133}Cs). Le niveau fondamental de l'atome de césium est clivé par interaction hyperfine, que nous verrons au chapitre 13. L'origine physique de ce clivage réside dans l'interaction magnétique des électrons avec le moment magnétique du noyau de l'atome. Cette interaction provoque un clivage en deux sous-niveaux $|g_1\rangle$ et $|g_2\rangle$, d'énergies E_1 et E_2 . Par définition du hertz, l'écart $\nu_{12} = (E_2 - E_1)/h$ est égal à 9 192 631 770 Hz.

Pour réaliser une horloge atomique, on prépare d'abord un jet d'atomes de césium dans l'état $|g_1\rangle$. Ces atomes traversent ensuite une cavité dans laquelle on injecte une onde électromagnétique de fréquence ν , et on ajuste ν pour maximiser le flux d'atomes sortant dans $|g_2\rangle$. La fréquence ν est ainsi verrouillée autour de ν_{12} . On mesure une durée quelconque en comptant les oscillations de l'onde de fréquence ν pendant cette durée.

Les horloges actuelles ont une précision relative de 10^{-15} , ce qui fait du temps le plus précis des étalons de mesure. Une telle précision est essentielle aussi bien dans le domaine de la physique appliquée, comme le positionnement et la navigation, terrestre ou par satellite (système GPS), qu'en physique fondamentale pour l'astrophysique ou pour les tests de la théorie de la relativité⁶.

Pour en savoir plus

- Pour le maser à ammoniac, voir C.H. Townes et A.L. Schawlow, *Micro-wave Spectroscopy*, Mc. Graw and Hill (1954), chap. 15.
- Pour les horloges atomiques : J. Vanier et C. Audouin, *The Quantum Physics of Atomic Frequency Standards* (Adam Hilger, Bristol, 1989) ; W. Itano et N. Ramsey, *Atomes piégés et mesure du temps*, Pour la Science, juillet 1993.

Exercices

1. Molécule triatomique linéaire. On considère les états d'un électron dans une molécule triatomique linéaire formée d'atomes G, C, D ; les distances GC et CD sont égales et notées d .

On désigne par $|\psi_G\rangle, |\psi_C\rangle$ et $|\psi_D\rangle$ les états propres d'une observable $\hat{B}$, correspondant à l'électron localisé respectivement au voisinage des atomes G, C et D :

$$\hat{B}|\psi_G\rangle = -d|\psi_G\rangle \quad ; \quad \hat{B}|\psi_C\rangle = 0 \quad ; \quad \hat{B}|\psi_D\rangle = +d|\psi_D\rangle \quad .$$

L'hamiltonien de ce système est représenté dans la base $\{|\psi_G\rangle, |\psi_C\rangle, |\psi_D\rangle\}$

⁶Voir par exemple R. F. C. Vessot *et al.*, *Test of Relativistic Gravitation with a space-borne Hydrogen Maser*, Phys. Rev. Lett. **45**, 2081 (1980).

par la matrice :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 & -a & 0 \\ -a & E_0 & -a \\ 0 & -a & E_0 \end{pmatrix} \quad a > 0 .$$

- Calculer les niveaux d'énergie et les états propres de $\hat{H}$.
- On considère l'état fondamental ; quelles sont les probabilités de trouver l'électron en G , C et D ?
- On considère un électron dans l'état $|\psi_G\rangle$ et on mesure son énergie ; que peut-on trouver, et avec quelle probabilité ? Calculer $\langle E \rangle$ et ΔE dans cet état.

2. Violet cristallisé et vert malachite Le principe actif du colorant 42555 (« violet cristallisé ») est le cation organique monovalent $C[C_6H_4N(CH_3)_2]_3^+$. Le squelette de cet ion est constitué de trois branches identiques (figure 6.8), le déficit électronique responsable de la charge + pouvant être prélevé sur l'une quelconque de ces trois branches. On peut traiter l'état électronique de cet ion comme un système à trois états. L'hamiltonien $\hat{H}$ n'est pas diagonal dans la base $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$ (supposée orthonormée) en raison du passage par effet tunnel de l'une à l'autre de ces configurations classiques.

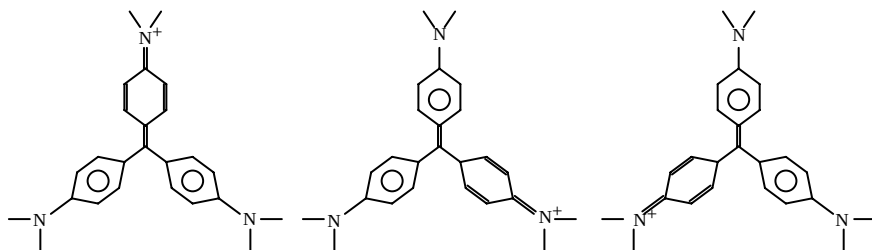


FIG. 6.8: Les trois configurations possibles d'une molécule de colorant.

- On travaille dans la base des états $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$ qui correspondent aux « configurations classiques ». On choisit l'origine des énergies telle que l'on ait $\langle 1|\hat{H}|1\rangle = \langle 2|\hat{H}|2\rangle = \langle 3|\hat{H}|3\rangle = 0$. On pose $\langle 1|\hat{H}|2\rangle = \langle 2|\hat{H}|3\rangle = \langle 3|\hat{H}|1\rangle = -A$ où A est réel ($A > 0$). Écrire la matrice $\hat{H}$ dans cette base. En comparant avec le cas de la molécule NH_3 , justifier brièvement le choix de cette matrice.
- On considère les états $|\phi_1\rangle = (|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle)/\sqrt{3}$ et $|\phi_2\rangle = (|2\rangle - |3\rangle)/\sqrt{2}$. Calculer la valeur moyenne $\langle E \rangle$ de l'énergie et son écart quadratique ΔE dans chacun de ces états. Interpréter le résultat.
- Déterminer les niveaux d'énergie du système. Donner une base propre orthonormée simple. Cette base propre est-elle unique ?

- d. On a $A \approx 0,75$ eV. Pourquoi cet ion est-il de couleur violette ?

On rappelle que les couleurs du spectre de la lumière blanche sont, dans l'ordre d'énergies croissantes ($E = hc/\lambda$) : rouge (de $\approx 1,65$ à $2,0$ eV) ; orangé (de $\approx 2,0$ à $2,1$ eV) ; jaune (de $\approx 2,1$ à $2,3$ eV) ; vert (de $\approx 2,3$ à $2,55$ eV) ; bleu (de $\approx 2,55$ à $2,65$ eV) ; violet (de $\approx 2,65$ à $3,1$ eV). Les couples principaux de « couleurs complémentaires » qui, associées, restituent la lumière blanche sont jaune-violet, rouge-vert et bleu-orange.

- e. On remplace le groupement $N(CH_3)_2$ de la branche supérieure par un hydrogène. On suppose que le seul effet de cette substitution est d'élever $\langle 1|\hat{H}|1\rangle$ d'une quantité $\Delta > 0$, en laissant les autres éléments de matrice de $\hat{H}$ inchangés.

(i) Montrer que A est toujours une valeur propre du hamiltonien. Quels sont les autres niveaux d'énergie du nouveau système ?

(ii) Que deviennent-ils dans les limites $\Delta \ll A$ et $\Delta \gg A$?

- f. Cet ion modifié (colorant 42000 « vert malachite ») absorbe la lumière à deux longueurs d'onde : 620 et 450 nm. Calculer Δ et commenter l'accord théorie-expérience.

On pourra utiliser $hc \approx 1240$ eV nm.

Chapitre 7

Commutation des observables

*Dieu a sagement agi en plaçant la naissance avant la mort ;
sans cela, que saurait-on de la vie ?*

Alphonse Allais

En étudiant, pendant l'été 1925, les travaux de Heisenberg, Dirac s'aperçoit qu'en fait tout se ramène à la non-commutativité des grandeurs physiques. Propriété étonnante, en physique quantique, le produit de A par B n'est pas égal au produit de B par A . Cet aspect des choses embarrassait d'ailleurs Heisenberg, qui tentait de le dissimuler lorsqu'il présentait sa théorie matricielle. Dirac, connaissant l'existence d'algèbres non commutatives, se dit qu'après tout, rien ne dicte que les grandeurs physiques doivent être commutatives. Il se lance alors à corps perdu pour modifier les équations classiques de façon à tenir compte de cette non-commutativité. Indépendamment, il construit son propre formalisme, il démontre la relation $\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar$ en même temps que Born et Jordan et il publie des résultats très voisins de ceux de Born, Heisenberg et Jordan (qui fondaient la *Quanten Mechanik*) dans le même automne 1925.

Les postulats de la mécanique quantique, exposés au chapitre 5, ne constituent qu'un cadre général. Pour traiter un problème particulier, il est nécessaire de spécifier la forme de l'hamiltonien et des diverses observables du système considéré. En mécanique ondulatoire, cette prescription est donnée par le principe de correspondance et l'on utilise des formes explicites de ces divers opérateurs. Dans le formalisme abstrait de l'espace de Hilbert, ce n'est pas telle ou telle représentation des observables qui importe, mais les relations *algébriques* qu'ont entre elles ces observables, en particulier leurs *relations de commutation*. Dans les cas ayant un analogue classique, on s'inspirera bien entendu du principe de correspondance, mais pour bien des problèmes, une fois pris en compte les symétries et les lois de conservation, il n'y a pas de substitut à soumettre la prescription pressentie à la vérification expérimentale.

Dans ce chapitre, après quelques considérations générales sur les relations de commutation, nous étudierons quatre points centraux. Tout d'abord la démonstration générale des relations d'incertitude, puis le très important

théorème d'Ehrenfest qui, parmi ses multiples applications, montre le passage de la mécanique quantique à sa limite classique. Nous introduirons ensuite la notion d'ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC). Nous terminerons par une illustration concrète des méthodes algébriques, en l'occurrence une résolution du problème de l'oscillateur harmonique due à Dirac, plus simple et élégante que celle du chapitre 4, et qui, par l'introduction des notions d'opérateurs de création et d'annihilation de quanta d'énergie, est un outil de base de la théorie quantique des champs. Notons à titre historique que le premier calcul correct de l'atome d'hydrogène fut fait par Pauli en 1925 par les méthodes algébriques de la *Quanten Mechanik*, antérieurement au calcul de 1926 de Schrödinger.

1 Relations de commutation

Dans le formalisme des fonctions d'onde utilisé aux chapitres 2, 3 et 4, nous avons tiré les conséquences pratiques des principes (relations d'incertitude, quantification des systèmes simples) à partir de la forme des opérateurs (opérateurs différentiels) associés aux diverses grandeurs physiques. Dans le formalisme plus général de l'espace de Hilbert, ce sont les relations de commutation des diverses observables qui jouent ce rôle.

Les postulats ne nous donnent pas la forme des relations de commutation. Pour des grandeurs ayant un analogue classique, on s'inspire bien entendu du principe de correspondance. Ainsi, la définition d'observables (conjuguées) de position et d'impulsion pour une particule réside dans les relations :

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \quad [\hat{y}, \hat{p}_y] = i\hbar \quad [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar . \quad (7.1)$$

Ces relations permettent d'en déduire d'autres, portant sur des quantités qui ont un analogue classique simple, et qui correspondent donc à des observables classiques fonction de la position et de l'impulsion. Considérons par exemple l'observable moment cinétique $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \wedge \hat{\mathbf{p}}$ qui s'écrit dans le formalisme des fonctions d'onde :

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) ,$$

avec deux autres relations analogues pour $\hat{L}_x$ et $\hat{L}_y$. À partir de cette définition des trois observables $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ et $\hat{L}_z$, on établit facilement, en utilisant la relation fondamentale (7.1), la relation de commutation :

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z , \quad (7.2)$$

ainsi que deux autres relations obtenues par permutation cyclique. On peut rassembler ces relation sous la forme :

$$\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} = i\hbar \hat{\mathbf{L}} . \quad (7.3)$$

Lorsqu'au chapitre 10 nous étudierons les propriétés des moments cinétiques, nous prendrons les relations de commutation (7.3) comme définition d'une observable de moment cinétique.

2 Relations d'incertitude

Une première utilisation des relations de commutation est la démonstration générale des relations d'incertitude. Considérons deux grandeurs A et B , et les observables $\hat{A}$ et $\hat{B}$ correspondantes. Soit $|\psi\rangle$ l'état du système ; la mesure de A et de B fournira les valeurs moyennes $\langle a \rangle$ et $\langle b \rangle$, ainsi que les écarts quadratiques Δa et Δb . Plus précisément, on prépare N systèmes ($N \gg 1$) dans l'état $|\psi\rangle$. Pour la moitié d'entre eux, on effectue une mesure de A et on déduit de la distribution des résultats les deux quantités $\langle a \rangle$ et Δa . Pour la seconde moitié, on mesure B et on trouve les valeurs de $\langle b \rangle$ et Δb . Nous cherchons ici à relier Δa et Δb pour un état $|\psi\rangle$ et deux observables $\hat{A}$ et $\hat{B}$ donnés.

Commençons par centrer les variables, c'est-à-dire par poser $\hat{A}' = \hat{A} - \langle a \rangle$, de sorte que $\langle \hat{A}' \rangle = 0$; on a alors :

$$(\Delta a)^2 = \langle \psi | \hat{A}'^2 | \psi \rangle \quad .$$

De même, pour la deuxième observable $\hat{B}$, on a $(\Delta b)^2 = \langle \psi | \hat{B}'^2 | \psi \rangle$ avec $\hat{B}' = \hat{B} - \langle b \rangle$.

Considérons, pour un état $|\psi\rangle$ quelconque, le vecteur $(\hat{A}' + i\lambda\hat{B}')|\psi\rangle$, avec λ réel. Le carré de la norme de ce vecteur est :

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

Puisque $\hat{A}'$ et $\hat{B}'$ sont hermitiens, l'opérateur $i[\hat{A}', \hat{B}']$ est également hermitien et le dernier terme est réel. L'expression ci-dessus étant le carré de la norme d'un vecteur, doit être positive quel que soit λ ; le discriminant du trinôme en λ doit donc être négatif (inégalité de Schwarz) d'où :

$$\Delta a \Delta b \geq \frac{1}{2} |\langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle| \quad (7.4)$$

car $[\hat{A}', \hat{B}'] = [\hat{A}, \hat{B}]$.

Pour les grandeurs x et p_x , le commutateur vaut $i\hbar$ et l'on retrouve bien :

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2 \quad .$$

La relation (7.4) est la forme générale des relations d'incertitude pour deux observables quelconques. Si $\hat{A}$ et $\hat{B}$ ne commutent pas, les deux écarts quadratiques Δa et Δb ne peuvent pas être rendus simultanément aussi petits que l'on veut (à l'exception de cas très particuliers d'états pour lesquels la valeur moyenne du commutateur s'annule).

3 Le théorème d'Ehrenfest

Nous allons calculer ici l'évolution au cours du temps de la valeur moyenne d'une grandeur. En appliquant le résultat aux variables $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$, nous retrouverons une forme semblable à celle des équations de la mécanique classique. Nous comprendrons alors comment la mécanique quantique se raccorde à la mécanique classique.

3.1 Evolution de la valeur moyenne d'une observable

Considérons une quantité physique A (qui peut dépendre explicitement du temps) et sa valeur moyenne $\langle a \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$. Calculons la dérivée par rapport au temps de cette expression :

$$\frac{d}{dt} \langle a \rangle = \left(\frac{d}{dt} \langle \psi | \right) \hat{A} | \psi \rangle + \langle \psi | \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{A} \right) | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{A} \left(\frac{d}{dt} | \psi \rangle \right) .$$

Utilisant l'équation de Schrödinger et sa conjuguée hermitique :

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = \hat{H}|\psi\rangle \quad \text{et} \quad -i\hbar \frac{d\langle\psi|}{dt} = \langle\psi|\hat{H} \quad , \quad (7.5)$$

nous obtenons :

$$\frac{d}{dt} \langle a \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi \rangle . \quad (7.6)$$

Cette formule, trouvée par Dirac en 1925, est appelé théorème d'Ehrenfest : il fut en effet retrouvé et publié par Ehrenfest en 1927, comme étape vers un résultat plus élaboré. Si l'opérateur $\hat{A}$ ne dépend pas du temps, on a :

$$\frac{d}{dt} \langle a \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi \rangle . \quad (7.7)$$

L'évolution dans le temps des grandeurs physiques est donc gouvernée par l'hamiltonien, observable énergie, par l'intermédiaire du commutateur de chaque observable et de cet hamiltonien. Cela est directement lié au fait que l'hamiltonien régit l'évolution temporelle du système, *via* l'équation de Schrödinger.

Nous voyons ici la relation étroite entre évolution dans le temps et hamiltonien du système. Cette relation existe aussi en mécanique classique, comme nous le verrons au chapitre 15. Il est remarquable et étonnant que deux concepts physiques aussi profonds et mystérieux par la diversité de leurs aspects, le concept de temps et le concept d'énergie, soient si intimement liés. Nous reviendrons également sur ce point en considérant l'évolution dans le temps des systèmes, au chapitre 17.

3.2 Particule dans un potentiel $V(\mathbf{r})$

Appelons q_i les trois variables de position x, y, z , et p_i les trois coordonnées de l'impulsion p_x, p_y, p_z ($i = 1, 2, 3$). Les opérateurs $\hat{q}_i$ et $\hat{p}_i$ obéissent aux lois de commutation :

$$[\hat{q}_i, \hat{q}_j] = 0 \quad ; \quad [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0 \quad ; \quad [\hat{q}_j, \hat{p}_k] = i\hbar \delta_{j,k} \quad . \quad (7.8)$$

On en déduit les relations de commutation :

$$[\hat{q}_j, \hat{p}_j^m] = m(i\hbar)\hat{p}_j^{m-1} \quad [\hat{p}_j, \hat{q}_j^n] = -n(i\hbar)\hat{q}_j^{n-1} \quad , \quad (7.9)$$

que nous généralisons à une fonction différentiable quelconque $\hat{F} = F(\hat{q}_i, \hat{p}_i)$ des opérateurs $\hat{q}_i$ et $\hat{p}_i$:

$$[\hat{q}_j, \hat{F}] = i\hbar \frac{\partial \hat{F}}{\partial \hat{p}_j} \quad [\hat{p}_j, \hat{F}] = -i\hbar \frac{\partial \hat{F}}{\partial \hat{q}_j} \quad . \quad (7.10)$$

Supposons maintenant que l'hamiltonien est indépendant du temps. En choisissant $\hat{F} = \hat{H}$, on obtient les équations d'évolution :

$$\frac{d}{dt} \langle q_j \rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}_j} \right\rangle \quad , \quad \frac{d}{dt} \langle p_j \rangle = - \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{q}_j} \right\rangle \quad . \quad (7.11)$$

Nous verrons au chapitre 15 l'étonnante similitude de structure entre ce résultat et les équations d'Hamilton-Jacobi de la mécanique analytique.

L'hamiltonien d'une particule dans un potentiel $V(\mathbf{r})$ est :

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}}) \quad . \quad (7.12)$$

En substituant dans (7.11), on obtient :

$$\frac{d\langle \mathbf{r} \rangle}{dt} = \frac{\langle \mathbf{p} \rangle}{m} \quad (7.13)$$

$$\frac{d\langle \mathbf{p} \rangle}{dt} = -\langle \nabla V(\mathbf{r}) \rangle \quad (7.14)$$

L'équation (7.13) est la définition correcte de la vitesse de groupe d'un paquet d'onde. Elle relie la valeur moyenne de l'impulsion à la vitesse moyenne, définie comme la dérivée par rapport au temps de la position moyenne. Cette relation est identique à celle trouvée classiquement. Au contraire, l'équation (7.14) diffère de l'équation classique :

$$\frac{d\langle \mathbf{p} \rangle}{dt} = -\nabla V(\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r}=\langle \mathbf{r} \rangle} \quad (7.15)$$

puisque en général $f(\langle \mathbf{r} \rangle) \neq \langle f(\mathbf{r}) \rangle$.

La limite classique. Supposons que la distribution en position soit piquée autour d'une valeur $\mathbf{r}_0$. Alors $\langle \nabla V(\mathbf{r}) \rangle \simeq \nabla V(\mathbf{r}_0)$, et les équations (7.13) et (7.14) pour les valeurs moyennes sont essentiellement les mêmes que les équations classiques du mouvement¹. Cette observation constitue le théorème d'Ehrenfest (1927), qui assure en particulier que l'on retrouve la dynamique classique pour le mouvement d'un objet macroscopique : quand les incertitudes quantiques Δr et Δp sont trop petites pour être détectées, on peut raisonnablement considérer que les paquets d'onde sont localisés à la fois en position et en impulsion et la notion de point matériel reprend un sens. C'est la base du principe de correspondance, qui garantit que la mécanique classique émerge comme limite de la mécanique quantique.

Pour évaluer le critère de validité de l'approximation classique, considérons un mouvement unidimensionnel. On a alors :

$$\frac{d}{dt} \langle p \rangle = \left\langle -\frac{dV}{dx} \right\rangle \neq -\frac{dV}{dx} \Big|_{x=\langle x \rangle}$$

En développant la fonction $f(x) = -dV/dx$ au voisinage de $x = \langle x \rangle$, nous obtenons :

$$f(x) = f(\langle x \rangle) + (x - \langle x \rangle) f'(\langle x \rangle) + \frac{1}{2} (x - \langle x \rangle)^2 f''(\langle x \rangle) + \dots$$

soit, en prenant la valeur moyenne :

$$\langle f \rangle = f(\langle x \rangle) + \frac{\Delta x^2}{2} f''(\langle x \rangle) + \dots$$

où $\Delta x^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$. Le terme non classique dans l'évolution de la valeur moyenne sera négligeable si :

$$|\Delta x^2 f''(\langle x \rangle) / f(\langle x \rangle)| \ll 1 \quad ,$$

soit, en revenant au potentiel V :

$$\left| \Delta x^2 \frac{d^3 V}{dx^3} \right| \ll \left| \frac{dV}{dx} \right| \quad ,$$

c'est-à-dire si le potentiel varie lentement sur l'extension du paquet d'ondes. Notons que cette condition est toujours vérifiée si $V(x)$ est un polynôme du second degré.

3.3 Constantes du mouvement

Revenons au résultat (7.7). Celui-ci nous permet de déterminer à quelle condition la quantité $\langle a \rangle$ reste constante lors de l'évolution du système. Il suffit pour cela que l'observable $\hat{A}$ commute avec l'hamiltonien $\hat{H}$. On a alors, quel que soit l'état $|\psi\rangle$, $d\langle a \rangle / dt = 0$. Donnons quelques exemples importants d'application de ce résultat :

¹Une analyse plus détaillée est présentée dans l'appendice D à partir de la représentation de Wigner de l'opérateur densité de la particule.

Conservation de la norme. Si $\hat{A}$ est l'opérateur identité $\hat{I}$, on obtient :

$$\frac{d\langle\psi|\psi\rangle}{dt} = 0 \quad .$$

Ce résultat est une conséquence directe du caractère auto-adjoint de l'hamiltonien, qui permet d'écrire (7.5).

Conservation de l'énergie pour un système isolé. Pour un problème indépendant du temps, le choix $\hat{A} = \hat{H}$ donne :

$$\frac{d\langle E \rangle}{dt} = 0 \quad .$$

Conservation de l'impulsion. Considérons le mouvement d'une particule libre, d'hamiltonien $\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2m$. Les observables $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ commutent avec $\hat{H}$ et on a donc :

$$\frac{d\langle p_i \rangle}{dt} = 0 \quad i = x, y, z \quad .$$

Tout comme en physique classique, ce résultat n'est plus vrai si la particule évolue dans un potentiel inhomogène $V(\mathbf{r})$, car les $\hat{p}_i$ ne commutent alors plus avec $\hat{H}$.

Conservation du moment cinétique. Considérons le mouvement d'une particule dans un potentiel *central* $V(r)$. Classiquement, le moment cinétique $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ est alors une constante du mouvement. Ce résultat reste vrai en mécanique quantique. On vérifiera que :

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}, \hat{L}_i \right] = 0 \quad \left[V(\hat{r}), \hat{L}_i \right] = 0 \quad i = x, y, z$$

ce qui entraîne :

$$\frac{d\langle L_i \rangle}{dt} = 0 \quad i = x, y, z \quad .$$

Ce résultat n'est plus vrai si l'invariance par rotation est brisée, c'est-à-dire si le potentiel $V(\mathbf{r})$ dépend non seulement du module de $\mathbf{r}$, mais aussi des angles polaire et azimutal θ et φ .

Plus généralement, quand un problème physique présente une certaine symétrie (translation, rotation, etc.), celle-ci se traduit par le fait que l'hamiltonien du problème commute avec un opérateur relié à cette symétrie (l'impulsion, le moment cinétique, etc.). Grâce au théorème d'Ehrenfest, on sait alors que la valeur moyenne de cet opérateur est une constante du mouvement. Tout comme en physique classique, il importe donc, face à un problème nouveau, de savoir identifier ses symétries pour en tirer parti.

Remarque : si $|\psi\rangle$ est état propre de $\hat{H}$, la valeur moyenne $\langle a \rangle$ d'une observable $\hat{A}$ quelconque est indépendante du temps.

4 Observables qui commutent

4.1 Base commune à deux observables qui commutent

Le théorème suivant a une grande importance pratique :

Si deux observables $\hat{A}$ et $\hat{B}$ commutent, il existe une base de $\mathcal{E}_H$ formée de vecteurs propres communs à $\hat{A}$ et $\hat{B}$.

Ce théorème se généralise immédiatement au cas de plusieurs observables $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}$, commutant deux à deux.

À titre d'exemple, considérons un oscillateur harmonique isotrope à deux dimensions. La recherche des fonctions propres de l'hamiltonien est *a priori* un problème difficile puisqu'il faut résoudre une équation aux dérivées partielles à deux variables. Mais on remarque que l'hamiltonien s'écrit comme la somme de deux hamiltoniens agissant sur des variables différentes :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 y^2 = \hat{H}_x + \hat{H}_y \quad . \quad (7.16)$$

Les deux opérateurs $\hat{H}_x$ et $\hat{H}_y$, qui sont chacun l'hamiltonien d'un oscillateur à une dimension, commutent évidemment. On résout séparément les problèmes aux valeurs propres de $\hat{H}_x$ et $\hat{H}_y$:

$$\hat{H}_x \phi_{n_1}(x) = E_{n_1} \phi_{n_1}(x) \quad ; \quad \hat{H}_y \phi_{n_2}(y) = E_{n_2} \phi_{n_2}(y) \quad , \quad (7.17)$$

et on obtient les valeurs propres de $\hat{H}$ comme somme des valeurs propres de $\hat{H}_x$ et $\hat{H}_y$, avec des fonctions propres qui sont les produits de fonctions propres correspondantes :

$$E_{n_1, n_2} = E_{n_1} + E_{n_2} = (n_1 + n_2 + 1) \hbar \omega$$

$$\Phi_{n_1, n_2}(x, y) = \phi_{n_1}(x) \phi_{n_2}(y) \quad .$$

4.2 Ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC)

On dit qu'un ensemble d'opérateurs $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C} \dots$, forment un ensemble complet d'observables qui commutent, si la base propre commune à ces opérateurs est unique. Autrement dit, à chaque ensemble de valeurs propres $a_\alpha, b_\beta, c_\gamma, \dots$ correspond un vecteur propre unique $|\alpha, \beta, \gamma, \dots\rangle$ (à un facteur de phase près).

Pour un système donné, il existe une infinité d'ECOC. Le choix de l'ECOC se fait pour chaque problème selon des critères de simplicité pour classer les états de base du système. Ni la nature, ni le nombre des observables constituant un ECOC ne sont *a priori* fixés.

Exemple : Pour un oscillateur harmonique à une dimension, l'hamiltonien :

$$\hat{H}_x = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2$$

forme un ECOC à lui tout seul. En effet, il y a une seule base propre de $\hat{H}_x$, constituée par les fonctions de Hermite $\phi_n(x)$. En revanche, pour un oscillateur harmonique isotrope à deux dimensions, dont l'hamiltonien est donné en (7.19), ce n'est plus le cas. Une base possible est constituée par l'ensemble des fonctions $\{\phi_{n_1}(x)\phi_{n_2}(y), n_1, n_2 \text{ entiers}\}$, où $\phi_{n_1}(x)$ et $\phi_{n_2}(y)$ sont respectivement états propres de $\hat{H}_x$ et $\hat{H}_y$; la valeur propre associée à $\phi_{n_1}(x)\phi_{n_2}(y)$ est :

$$E_{n_1, n_2} = \hbar\omega(n_1 + n_2 + 1) .$$

Elle est dégénérée, sauf dans le cas $n_1 = n_2 = 0$. Cela implique qu'il y a plusieurs bases propres de $\hat{H}$ (en fait une infinité). Par exemple, pour le sous-espace propre associé à $2\hbar\omega$, deux bases possibles sont :

$$\{\phi_1(x)\phi_2(y), \phi_2(x)\phi_1(y)\}$$

et

$$\left\{ \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(x)\phi_2(y) + \phi_2(x)\phi_1(y)), \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(x)\phi_2(y) - \phi_2(x)\phi_1(y)) \right\} .$$

Par conséquent, $\hat{H}$ ne constitue pas à lui tout seul un ECOC dans ce cas. En revanche, un ECOC possible est $\{\hat{H}_x, \hat{H}_y\}$. En effet, la donnée des deux valeurs $\{E_{n_x} = (n_x + 1/2)\hbar\omega, E_{n_y} = (n_y + 1/2)\hbar\omega\}$ spécifie d'une manière unique (à une phase près) le vecteur propre correspondant.

4.3 Etat quantique complètement préparé

Pourquoi la notion d'ECOC est-elle importante physiquement ? Si l'on veut préciser les conditions initiales d'une expérience, il faut savoir si l'on part d'un état quantique précis ou d'un mélange d'états plus ou moins flou. Ainsi, pour l'oscillateur harmonique isotrope à deux dimensions étudié ci-dessus, lorsqu'on connaît l'énergie totale $n\hbar\omega$, on sait seulement que l'état initial appartient à un sous-espace de dimension n , engendré par les n fonctions $\phi_{n_1}(x)\phi_{n_2}(y)$ avec $n_1 + n_2 + 1 = n$. La mesure de l'énergie totale n'est pas suffisante pour préciser sans ambiguïté de quel état on part. En revanche, si l'on mesure simultanément l'énergie selon l'axe x et l'énergie selon l'axe y (ce qui est possible puisque les opérateurs correspondants $\hat{H}_x$ et $\hat{H}_y$ commutent), on précise complètement l'état du système. On dit que l'on a un *état quantique complètement préparé*.

Considérons plus généralement un système isolé dans un état inconnu $|\psi\rangle$, et supposons que $\{\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{X}\}$ soit un ECOC. Si on mesure successivement toutes les quantités physiques $A, B, \dots, X$, les résultats obtenus étant notés $a_\alpha, b_\beta, \dots, x_\xi$, l'état du système après cette série de mesure est :

$$|\psi_0\rangle = c \hat{P}_\xi \dots \hat{P}_\beta \hat{P}_\alpha |\psi\rangle , \quad (7.18)$$

où c est un coefficient de normalisation et où les opérateurs $\hat{P}_\alpha, \hat{P}_\beta, \dots$ sont les projecteurs sur les sous-espaces propres de $\hat{A}, \hat{B}, \dots$, associés aux valeurs propres $a_\alpha, b_\beta, \dots$. Par définition d'un ECOC, l'état $|\psi_0\rangle$ est :

- un état propre de $\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{X}$,
- défini de manière unique (à un facteur de phase près).

En effet, puisque $\hat{A}$ commute avec $\hat{B}, \dots, \hat{X}$, le projecteur $\hat{P}_\alpha$ commute avec les projecteurs $\hat{P}_\beta, \dots, \hat{P}_\xi$. Par conséquent, en utilisant $\hat{P}_\alpha^2 = \hat{P}_\alpha$ et $\hat{A}\hat{P}_\alpha = a_\alpha\hat{P}_\alpha$, nous trouvons :

$$\begin{aligned}\hat{A}|\psi_0\rangle &= c\hat{A}\left(\hat{P}_\xi\dots\hat{P}_\beta\hat{P}_\alpha^2\right)|\psi\rangle = c\hat{A}\hat{P}_\alpha\left(\hat{P}_\xi\dots\hat{P}_\beta\hat{P}_\alpha\right)|\psi\rangle \\ &= a_\alpha c\left(\hat{P}_\xi\dots\hat{P}_\beta\hat{P}_\alpha\right)|\psi\rangle = a_\alpha|\psi_0\rangle,\end{aligned}$$

ce qui signifie que $|\psi_0\rangle$ est un état propre de $\hat{A}$ avec la valeur propre a_α . De plus, puisque l'ensemble $\{\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{X}\}$ est complet, il n'y a qu'un vecteur de l'espace de Hilbert qui soit simultanément vecteur propre de $\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{X}$ pour les valeurs propres $a_\alpha, b_\beta, \dots, x_\xi$. Cela prouve l'unicité de $|\psi_0\rangle$, à un facteur de phase arbitraire près. Cette série de mesure de l'ensemble des quantités associées à un ECOC fournit donc un état quantique complètement préparé.

Puisque $|\psi_0\rangle$ est état propre de $\hat{A}, \hat{B}, \dots$, toute mesure ultérieure de $\hat{A}, \hat{B}, \dots$, sur cet état redonnera les mêmes résultats $a_\alpha, b_\beta, \dots$. Cela est également un résultat important : quand deux observables $\hat{A}$ et $\hat{B}$ commutent, si on mesure *successivement* A en obtenant le résultat a_α , et B en trouvant le résultat b_β , cette deuxième mesure ne change pas la valeur trouvée précédemment pour A . Si on mesure A une nouvelle fois (le système n'ayant pas évolué), on retrouve le résultat a_α avec probabilité un.

Remarques

1. L'ordre des mesures $A, B, \dots$ est sans importance puisque $\hat{A}, \hat{B}, \dots$ commutent.
2. Si l'hamiltonien du système commute avec tous les opérateurs de l'ECOC, nos conclusions sont valables à n'importe quel instant. Sinon, ce qui précède ne s'applique que si toutes les mesures de $A, B, \dots, X$ sont effectuées dans un intervalle de temps court devant ω_0^{-1} , ω_0 étant une fréquence de Bohr typique de l'hamiltonien.

4.4 Symétries de l'hamiltonien et recherche des états propres

Le théorème énoncé au début de cette partie joue un rôle essentiel lors de la recherche des énergies propres et des états propres d'un hamiltonien donné. Nous en donnerons ici trois exemples :

Potentiel pair. Considérons le mouvement à une dimension d'une particule dans un potentiel $V(x)$ pair, c'est-à-dire $V(x) = V(-x)$. Introduisons l'opérateur (hermitien) parité $\hat{P}$, qui agit sur une fonction $\psi(x)$ quelconque selon :

$$\hat{P}\psi(x) = \psi(-x) \quad .$$

On vérifiera immédiatement que si $V(x)$ est pair, $\hat{P}$ commute avec l'hamiltonien $\hat{p}^2/2m + V(\hat{x})$. On peut donc chercher une base de fonctions propres

communes à $\hat{H}$ et à $\hat{P}$. Or les valeurs propres et les fonctions propres de $\hat{P}$ sont très simples à déterminer. Puisque $\hat{P}^2 = 1$, les valeurs propres de $\hat{P}$ sont ± 1 . Quant aux fonctions propres, il s'agit de l'ensemble des fonctions paires (associées à la valeur propre $+1$) et des fonctions impaires (associées à la valeur propre -1). On sait donc que l'on peut chercher une base de fonctions propres de $\hat{H}$ sous forme de fonctions paires et impaires.

Potentiel invariant par rotation. Reprenons le potentiel harmonique isotrope à deux dimensions considéré en § 4.1. Ce problème peut également être traité en coordonnées polaires (r, φ) . L'hamiltonien s'écrit alors :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 . \quad (7.19)$$

On vérifie immédiatement que cet hamiltonien, du fait de son invariance par rotation autour de l'axe z , commute avec la composante du moment cinétique selon z :

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \quad \text{avec} \quad \hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} .$$

On peut donc diagonaliser simultanément $\hat{H}$ et $\hat{L}_z$. Or, les fonctions propres de $\hat{L}_z$ sont très simples à déterminer en coordonnées polaires.

– Tout d'abord, ces fonctions vérifient :

$$\hat{L}_z \psi(r, \varphi) = \lambda \psi(r, \varphi) \quad \Rightarrow \quad \psi(r, \varphi) = f(r) e^{i\lambda \varphi / \hbar} ,$$

où $f(r)$ est une fonction arbitraire.

– Ensuite, dans la mesure où (r, φ) et $(r, \varphi + 2\pi)$ sont deux paramétrages d'un même point du plan, les seules valeurs propres λ admissibles sont celles qui assurent que $\psi(r, \varphi + 2\pi) = \psi(r, \varphi)$, soit $\lambda / \hbar = n$ entier.

Il ne reste alors plus qu'à déterminer $f(r)$. En remplaçant $\psi(r, \varphi)$ par $f(r) e^{in\varphi}$ dans l'équation aux valeurs propres de $\hat{H}$, nous obtenons :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{n^2 \hbar^2}{2mr^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 \right) f(r) = E f(r) .$$

Il s'agit cette fois d'une équation différentielle simple qui se résout aisément et qui détermine, pour chaque valeur de n , les niveaux d'énergie de $\hat{H}$. Remarquons que cette approche qui permet de passer d'un problème bi-dimensionnel à un problème unidimensionnel n'est pas restreinte à l'oscillateur harmonique isotrope. Elle s'applique à tout potentiel $\hat{V}$ central, c'est-à-dire ne dépendant que de $r = \sqrt{x^2 + y^2}$. En revanche, si V dépend à la fois de r et φ , $\hat{H}$ ne commute pas avec $\hat{L}_z$ et cette démarche n'est plus possible.

Cas d'un potentiel spatialement périodique. Considérons le mouvement unidimensionnel d'une particule de masse m dans un potentiel $V(x)$ de

période a : $V(x+a) = V(x)$, et montrons quelques propriétés remarquables des fonctions propres $\psi(x)$ et des niveaux d'énergies E :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x) . \quad (7.20)$$

Ce problème est très important en pratique car il est à la base du traitement théorique de la conductibilité électrique des cristaux, le potentiel périodique en jeu étant celui créé par les atomes du cristal sur un électron.

La symétrie de translation de l'hamiltonien s'écrit mathématiquement :

$$[\hat{H}, \hat{T}_a] = 0 ,$$

où $\hat{T}_a$ est l'opérateur de translation agissant sur une fonction quelconque $\psi(x)$ selon $\hat{T}_a \psi(x) = \psi(x+a)$. L'opérateur $\hat{T}_a$ n'est pas hermitien, mais il est unitaire ($\hat{T}_a^\dagger = \hat{T}_a^{-1}$); on peut alors montrer qu'il est encore possible de diagonaliser simultanément $\hat{H}$ et $\hat{T}_a$.

Soit $\psi(x)$ une fonction propre de $\hat{T}_a$ associée à une valeur propre donnée (complexe) λ ; on a par définition $\psi(x+na) = \lambda^n \psi(x)$, où n est un entier relatif quelconque. Or, on sait qu'on doit écarter physiquement les fonctions propres qui croissent exponentiellement en $+\infty$ ou en $-\infty$. Cela impose $|\lambda| = 1$.

Considérons maintenant $\psi(x)$, fonction propre à la fois de $\hat{H}$ et de $\hat{T}_a$. Puisque la valeur propre λ de $\hat{T}_a$ est de module 1, mettons-la sous la forme $\lambda = e^{iqa}$, avec $-\pi \leq qa < \pi$. On en déduit que la fonction $\psi(x)$ peut toujours s'écrire $\psi(x) = e^{iqx} u(x)$, où $u(x)$ est une fonction périodique de période a . Ce premier résultat important est connu sous le nom de *théorème de Bloch*.

Pour un potentiel $V(x)$ donné, et pour chaque valeur de q , on peut ensuite déterminer $u(x)$ en résolvant sur une période (allant de $x = 0$ à $x = a$ par exemple), l'équation aux valeurs propres déduite de (7.20) :

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} + \hbar q \right)^2 u(x) + V(x) u(x) = E u(x) . \quad (7.21)$$

avec les conditions aux limites traduisant la périodicité de $u(x)$:

$$u(a) = u(0) \quad u'(a) = u'(0) . \quad (7.22)$$

Ce problème avec des conditions aux limites périodiques est mathématiquement très voisin de la quantification des énergies dans un puits carré infini; on obtient là aussi un spectre de valeurs propres discrètes $E_n(q)$, $n = 0, 1, \dots$

Il ne reste plus qu'à faire varier q entre $-\pi/a$ et π/a pour obtenir l'ensemble du spectre de l'hamiltonien de départ. Pour un potentiel $V(x)$ régulier, chaque énergie $E_n(q)$ est une fonction continue de q . On en déduit donc un deuxième résultat important concernant la forme du spectre : il est constitué de bandes d'énergie permises, séparées par des *gaps* (ou bandes interdites). Un exemple de spectre est donné sur la figure 7.1.

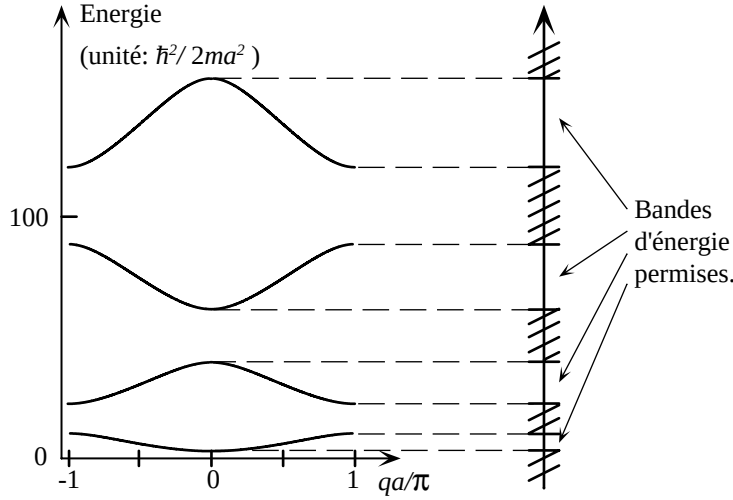


FIG. 7.1: Spectre de l'hamiltonien décrivant le mouvement quantique d'une particule de masse m dans le potentiel périodique $V(x) = \mu \hbar^2 / (ma) \sum_n \delta(x - na)$. La figure, tracée pour $\mu = 7$, représente la variation des énergies $E_n(q)$ avec q ; ce spectre est formé par des bandes d'énergie séparées par des régions interdites.

Cette structure du spectre en bandes d'énergie permises et interdites joue un rôle essentiel en physique de l'état solide. En conjonction avec le principe de Pauli, elle permet de prévoir si le matériau considéré sera conducteur, semi-conducteur ou isolant. Il est également très important en pratique de comprendre les conséquences de défauts dans la structure périodique, ces défauts pouvant être accidentels ou intentionnels (semi-conducteurs dopés).

5 Résolution algébrique de l'oscillateur harmonique

Pour illustrer l'utilisation des relations de commutation, nous allons résoudre le problème de l'oscillateur harmonique à une dimension grâce à une méthode algébrique célèbre, due à Dirac.

5.1 Variables réduites

Considérons l'hamiltonien :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \quad . \quad (7.23)$$

Par le changement d'observables :

$$\hat{X} = \hat{x} \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \quad \hat{P} = \frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} \quad , \quad (7.24)$$

nous obtenons :

$$\hat{H} = \hbar\omega \hat{\mathcal{H}} \quad \text{avec} \quad \hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} (\hat{X}^2 + \hat{P}^2) \quad . \quad (7.25)$$

La relation de commutation de $\hat{X}$ et $\hat{P}$ se déduit de celle de $\hat{x}$ et $\hat{p}$:

$$[\hat{X}, \hat{P}] = i \quad . \quad (7.26)$$

Notre but est de résoudre le problème aux valeurs propres de l'opérateur $\hat{\mathcal{H}}$ défini en (7.25) en utilisant uniquement cette relation de commutation.

5.2 Opérateurs annihilation et création

La résolution du problème aux valeurs propres est simplifiée par l'introduction des opérateurs suivants :

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} + i\hat{P}) \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} - i\hat{P}) \quad (7.27)$$

dont le commutateur est :

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \quad . \quad (7.28)$$

Ces opérateurs $\hat{a}$ et $\hat{a}^\dagger$ sont appelés respectivement opérateurs annihilation et création, terminologie qui sera justifiée un peu plus loin.

Nous définissons également *l'opérateur nombre* :

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a} = \frac{1}{2}(\hat{X}^2 + \hat{P}^2 - 1) \quad . \quad (7.29)$$

Cet opérateur hermitien satisfait les relations de commutation :

$$[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a} \quad [\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \quad (7.30)$$

et on a $\hat{\mathcal{H}} = \hat{N} + 1/2$, de sorte que $\hat{\mathcal{H}}$ et $\hat{N}$ ont les mêmes vecteurs propres. Nous voulons montrer maintenant que les valeurs propres ν de $\hat{N}$ sont les entiers positifs ou nuls, et que ces valeurs propres sont non dégénérées.

5.3 Valeurs propres de l'opérateur nombre

La détermination des valeurs propres se fait à partir des lemmes suivants :

1. *Les valeurs propres ν de l'opérateur $\hat{N}$ sont positives ou nulles.*

Pour montrer ce résultat, considérons un vecteur propre $|\phi_\nu\rangle$ associé à la valeur propre ν et calculons le carré de la norme du vecteur $\hat{a}|\phi_\nu\rangle$:

$$\|\hat{a}|\phi_\nu\rangle\|^2 = \langle\phi_\nu|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\phi_\nu\rangle = \langle\phi_\nu|\hat{N}|\phi_\nu\rangle = \nu\langle\phi_\nu|\phi_\nu\rangle = \nu\|\phi_\nu\|^2 \quad . \quad (7.31)$$

Par conséquent, $\nu \geq 0$ et :

$$\hat{a}|\phi_\nu\rangle = 0 \quad \text{si et seulement si} \quad \nu = 0 \quad . \quad (7.32)$$

2. Le vecteur $\hat{a}|\phi_\nu\rangle$ est ou bien vecteur propre de $\hat{N}$ correspondant à la valeur propre $\nu - 1$, ou bien le vecteur nul.

Considérons le vecteur $\hat{N}\hat{a}|\phi_\nu\rangle$; en utilisant la relation de commutation de $\hat{N}$ et $\hat{a}$, nous avons :

$$\hat{N}(\hat{a}|\phi_\nu\rangle) = \hat{a}\hat{N}|\phi_\nu\rangle - \hat{a}|\phi_\nu\rangle = \nu\hat{a}|\phi_\nu\rangle - \hat{a}|\phi_\nu\rangle = (\nu - 1)(\hat{a}|\phi_\nu\rangle) \quad .$$

Par conséquent :

- (a) ou bien $\hat{a}|\phi_\nu\rangle$ est différent du vecteur nul, ce qui signifie que $\nu - 1$ est valeur propre de $\hat{N}$ et $\hat{a}|\phi_\nu\rangle$ est un vecteur propre associé ;
 (b) ou bien le vecteur $\hat{a}|\phi_\nu\rangle$ est le vecteur nul.
3. Le vecteur $\hat{a}^\dagger|\phi_\nu\rangle$ est toujours un vecteur propre de $\hat{N}$, correspondant à la valeur propre $\nu + 1$.

En utilisant la relation de commutation entre $\hat{N}$ et $\hat{a}^\dagger$, on obtient en effet :

$$\hat{N}(\hat{a}^\dagger|\phi_\nu\rangle) = \hat{a}^\dagger\hat{N}|\phi_\nu\rangle + \hat{a}|\phi_\nu\rangle = \nu\hat{a}^\dagger|\phi_\nu\rangle + \hat{a}^\dagger|\phi_\nu\rangle = (\nu + 1)(\hat{a}^\dagger|\phi_\nu\rangle) \quad .$$

Remarquons que le vecteur $\hat{a}^\dagger|\phi_\nu\rangle$ ne peut pas être égal au vecteur nul puisque sa norme est strictement positive :

$$\|\hat{a}^\dagger|\phi_\nu\rangle\|^2 = \langle\phi_\nu|\hat{a}\hat{a}^\dagger|\phi_\nu\rangle = \langle\phi_\nu|(\hat{N} + 1)|\phi_\nu\rangle = (\nu + 1)\|\phi_\nu\|^2 \quad . \quad (7.33)$$

Puisque ν est positif ou nul, cela implique que $\hat{a}^\dagger|\phi_\nu\rangle$ est un vecteur propre de $\hat{N}$ avec la valeur propre $\nu + 1$.

Il est alors simple de démontrer le résultat suivant :

Les valeurs propres de $\hat{N}$ sont les entiers naturels.

Considérons une valeur propre donnée ν de $\hat{N}$, et notons $|\phi_\nu\rangle$ un vecteur propre associé. Appliquons de manière répétée l'opérateur $\hat{a}$ sur $|\phi_\nu\rangle$, ce qui engendre une suite de vecteurs propres de $\hat{N}$, $|\phi_\nu\rangle, \hat{a}|\phi_\nu\rangle, \hat{a}^2|\phi_\nu\rangle, \dots$, associés respectivement aux valeurs propres $\nu, \nu - 1, \nu - 2, \dots$ (voir figure 7.2). Puisque les valeurs propres de $\hat{N}$ sont positives, l'ensemble des valeurs propres atteintes $\{\nu, \nu - 1, \nu - 2, \dots\}$ admet un plus petit élément ; on le note $\nu_{\min}$ et on note $|\phi_{\nu_{\min}}\rangle$ le vecteur propre associé à $\nu_{\min}$ et obtenu par cette suite de vecteurs. Puisque $\nu_{\min}$ est la plus petite valeur propre, $\nu_{\min} - 1$ n'est pas valeur propre. On déduit du lemme 2 que $\hat{a}|\phi_{\nu_{\min}}\rangle$ est le vecteur nul. Puisque nous avons établi en (7.31) que $\|\hat{a}|\phi'_\nu\rangle\|^2 = \nu'\|\phi'_\nu\|^2$ pour tout ν' , cela implique que $\nu_{\min} = 0$. Par conséquent, la valeur propre initiale ν , qui par construction diffère de $\nu_{\min}$ par un entier, est un entier positif n . Revenant à l'hamiltonien de départ $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{N} + 1/2)$, nous retrouvons ainsi les niveaux d'énergie $(n + 1/2)\hbar\omega$ de l'oscillateur harmonique.

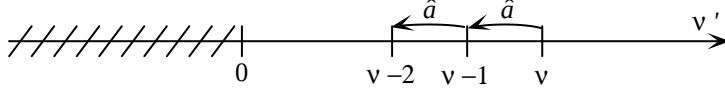


FIG. 7.2: Par action répétée de l'opérateur d'annihilation $\hat{a}$ sur un état propre donné $|\phi_\nu\rangle$ de $\hat{N}$, nous construisons une suite d'états propres associés aux valeurs propres $\nu - 1, \nu - 2, \dots$. Puisque les valeurs propres de $\hat{N}$ sont positives, cette suite ne peut pas être infinie, ce qui implique que ν est entier (voir texte).

5.4 États propres

État fondamental. Un état propre $|\phi_0\rangle$ associé à la valeur propre $\nu = 0$, soit une énergie égale à $\hbar\omega/2$, satisfait (7.32) :

$$\hat{a}|\phi_0\rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad (\hat{X} + i\hat{P})|\phi_0\rangle = 0 \quad . \quad (7.34)$$

En termes de fonction d'onde, cette relation s'écrit

$$\left(\frac{m\omega}{\hbar}x + \frac{d}{dx} \right) \phi_0(x) = 0 \quad . \quad (7.35)$$

La solution est :

$$\phi_0(x) = C_0 e^{-(m\omega/\hbar)x^2/2} \quad , \quad (7.36)$$

où C_0 est une constante de normalisation : nous retrouvons le résultat du chapitre 4. En particulier, nous constatons que l'état fondamental est non dégénéré. Pour simplifier les notations, nous poserons donc $|\phi_0\rangle = |0\rangle$.

Les niveaux d'énergie sont non dégénérés. Pour prouver la non-dégénérescence des niveaux d'énergie, faisons un raisonnement par récurrence. Nous venons de voir que le niveau fondamental, associé à $n = 0$, est non dégénéré. Supposons que le niveau $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ est également non dégénéré, et notons $|n\rangle$ le vecteur propre correspondant. Il s'agit maintenant de montrer que le niveau E_{n+1} est non dégénéré. Pour cela, considérons un vecteur propre $|\phi_{n+1}\rangle$ de $\hat{N}$, associé à la valeur propre $n + 1$: $\hat{N}|\phi_{n+1}\rangle = (n + 1)|\phi_{n+1}\rangle$. Nous savons que $\hat{a}|\phi_{n+1}\rangle$ est un état propre de $\hat{N}$ avec la valeur propre n . Or, par hypothèse, le niveau d'énergie E_n est non dégénéré. Par conséquent, nous devons avoir $\hat{a}|\phi_{n+1}\rangle = \gamma|n\rangle$, où γ est une constante. En multipliant cette équation par $\hat{a}^\dagger$, nous obtenons :

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} |\phi_{n+1}\rangle = \gamma \hat{a}^\dagger |n\rangle \quad , \quad \text{ou encore} \quad |\phi_{n+1}\rangle = \frac{\gamma}{n+1} \hat{a}^\dagger |n\rangle \quad .$$

Cette équation définit de manière unique (à une phase près) l'état propre $|\phi_{n+1}\rangle$ associé à la valeur propre $n + 1$, ce qui démontre que les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique à une dimension ne sont pas dégénérés.

Etats excités. Supposons que les états propres $|n\rangle$ sont normalisés. En vertu des lemmes 2 et 3 et des équations (7.31 et 7.33), nous obtenons :

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad , \quad (7.37)$$

d'où le nom d'opérateur *d'annihilation* (pour $\hat{a}$) et d'opérateur de *création* (pour $\hat{a}^\dagger$) : ils font passer d'un état d'énergie $(n+1/2)\hbar\omega$ à des états $(n+1/2 \mp 1)\hbar\omega$. Autrement dit, ils annihilent ou créent un quantum d'énergie $\hbar\omega$. De même l'opérateur $\hat{N}$ est associé à la mesure du nombre de quanta d'énergie.

La suite des états $|n\rangle$ s'engendre à partir de l'état fondamental $|0\rangle$ par application répétée de l'opérateur $\hat{a}^\dagger$:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle \quad . \quad (7.38)$$

Cela nous permet de trouver la fonction d'onde $\phi_n(x)$ de l'état d'énergie $(n+1/2)\hbar\omega$ à partir de la fonction d'onde du fondamental :

$$\phi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \frac{1}{\sqrt{2^n}} \left[x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right]^n \phi_0(x) \quad . \quad (7.39)$$

ce qui constitue une formule compacte pour la définition des fonctions de Hermite définies au chapitre 4. On voit sur cet exemple l'élégance et la puissance de la méthode algébrique. Ce traitement de l'oscillateur harmonique, les opérateurs $\hat{a}, \hat{a}^\dagger$ et $\hat{N}$, sont des outils fondamentaux dans de multiples branches de la physique : théorie quantique des champs, mécanique statistique, problème à N corps.

Pour en savoir plus

Nous renvoyons le lecteur intéressé par la théorie des bandes d'énergie dans les solides aux cours de B. Sapoval et C. Hermann, *Physique des semi-conducteurs* (Ellipses, Paris, 1988), et d'Y. Quéré, *Physique des matériaux* (Ellipses, Paris, 1988).

Exercices

1. Algèbre des commutateurs. Montrer les égalités suivantes :

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] \quad , \quad [\hat{A}, \hat{B}^n] = \sum_{s=0}^{n-1} \hat{B}^s [\hat{A}, \hat{B}] \hat{B}^{n-s-1}$$

$$[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0 \quad (\text{identité de Jacobi}) \quad .$$

2. Formule de Glauber. Si deux opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$ ne commutent pas, il n'y a pas de relation simple entre $e^{\hat{A}} e^{\hat{B}}$ et $e^{\hat{A}+\hat{B}}$. On suppose ici que $\hat{A}$ et $\hat{B}$

commutent tous les deux avec leur commutateur $[\hat{A}, \hat{B}]$. Montrer la formule de Glauber :

$$e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} = e^{\hat{A}+\hat{B}} e^{[\hat{A}, \hat{B}]/2} . \quad (7.40)$$

On pourra introduire l'opérateur $\hat{F}(t) = e^{t\hat{A}} e^{t\hat{B}}$, où t est une variable sans dimension, et établir l'équation différentielle :

$$\frac{dF}{dt} = \left(\hat{A} + \hat{B} + t[\hat{A}, \hat{B}] \right) \hat{F}(t),$$

puis intégrer cette équation entre $t = 0$ et $t = 1$.

Exemples d'application : $\hat{A} = \hat{x}/x_0$, $\hat{B} = \hat{p}/p_0$ (où x_0 et p_0 ont la dimension d'une position et d'une impulsion), ou encore $\hat{A} = \lambda \hat{a}$, $\hat{B} = \mu \hat{a}^\dagger$ (où $\hat{a}$ et $\hat{a}^\dagger$ sont les opérateurs annihilation et création pour un oscillateur harmonique, et λ et μ deux nombres complexes).

3. Equation du mouvement classique pour l'oscillateur harmonique.

On considère un oscillateur harmonique $V(x) = m\omega^2 x^2/2$. Montrer que le théorème d'Ehrenfest conduit exactement à l'équation du mouvement classique :

$$\frac{d^2 \langle x \rangle}{dt^2} = -\omega^2 \langle x \rangle .$$

4. Loi de conservation. On considère un système de deux particules interagissant par le potentiel $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$. Montrer que l'impulsion totale est conservée. Étendre cette propriété au cas de n particules.

5. Fonctions de Hermite. À partir de (7.37) et de la définition de $\hat{a}$ et $\hat{a}^\dagger$, montrer les relations suivantes entre fonctions de Hermite :

$$\hat{x} |n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n+1} |n+1\rangle + \sqrt{n} |n-1\rangle) , \quad (7.41)$$

$$\hat{p} |n\rangle = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\sqrt{n+1} |n+1\rangle - \sqrt{n} |n-1\rangle) . \quad (7.42)$$

6. Relations d'incertitude généralisées.

- a. On considère à trois dimensions une fonction réelle $f(r)$ de la variable $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$. Montrer que le commutateur de $\hat{p}_x$ avec $f(\hat{r})$ vaut :

$$[\hat{p}_x, f] = -i\hbar \frac{\hat{x}}{r} f'(\hat{r}) ,$$

où $f'(r)$ est la dérivée de f .

- b. On considère l'opérateur $\hat{A}_x = \hat{p}_x + i\lambda \hat{x} f(\hat{r})$, où λ est un nombre réel.
- Calculer le carré de la norme de $\hat{A}_x |\psi\rangle$ pour un vecteur quelconque $|\psi\rangle$.
 - Ajouter les relations correspondantes pour $\hat{A}_y$ et $\hat{A}_z$; en déduire une inégalité reliant $\langle p^2 \rangle$, $\langle r^2 f^2 \rangle$, $\langle f \rangle$ et $\langle r f' \rangle$, valable pour toute fonction f et tout état $|\psi\rangle$.

- c. En considérant les choix $f = 1$, $f = 1/r$, et $f = 1/r^2$, démontrer les relations suivantes :

$$\langle p^2 \rangle \langle r^2 \rangle \geq \frac{9}{4} \hbar^2 \quad , \quad \langle p^2 \rangle \geq \hbar^2 \langle \frac{1}{r} \rangle^2 \quad , \quad \langle p^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \langle \frac{1}{r^2} \rangle \quad .$$

- d. *Oscillateur harmonique.* L'hamiltonien d'un oscillateur harmonique tridimensionnel s'écrit $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + m\omega^2 \hat{r}^2/2$.

- En utilisant la première inégalité, trouver une borne inférieure à l'énergie de l'état fondamental de cet oscillateur, et expliquer pourquoi cette borne est en fait égale à l'énergie du fondamental.
- Ecrire et résoudre l'équation différentielle vérifiée par la fonction d'onde de l'état fondamental.

- e. *Atome d'hydrogène.* L'hamiltonien de l'atome d'hydrogène s'écrit, en considérant que la masse du proton est très grande devant la masse de l'électron :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{r}$$

où nous avons posé pour simplifier $e^2 = q^2/4\pi\epsilon_0$.

- En utilisant la deuxième inégalité, trouver une borne inférieure à l'énergie du niveau fondamental de l'atome d'hydrogène, et expliquer pourquoi cette borne est en fait égale à l'énergie du fondamental.
- Ecrire et résoudre l'équation différentielle vérifiée par la fonction d'onde de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

7. Etats quasi-classiques (ou « cohérents ») de l'oscillateur harmonique. On considère un oscillateur harmonique unidimensionnel de pulsation ω et on étudie les états propres $|\alpha\rangle$ de l'opérateur annihilation :

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$$

où α est un nombre complexe. On développe $|\alpha\rangle$ sur la base $\{|n\rangle\}$:

$$|\alpha\rangle = \sum_n C_n |n\rangle \quad .$$

- a. *Détermination de α :*

- (i) Ecrire une relation de récurrence entre les coefficients C_n .
- (ii) Exprimer C_n en fonction du premier coefficient C_0 .
- (iii) Calculer les coefficients C_n en normalisant $|\alpha\rangle$.
- (iv) Quelles sont les valeurs possibles pour α ?
- (v) On effectue une mesure d'énergie sur l'état $|\alpha\rangle$; quelle est la probabilité de trouver la valeur $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$?

- b. On considère un état $|\alpha\rangle$. En partant de l'expression de l'hamiltonien et de la définition de cet état :

- (i) Calculer la valeur moyenne $\langle E \rangle$.
- (ii) Calculer la valeur moyenne du carré de l'énergie $\langle E^2 \rangle$ (utiliser le commutateur de $\hat{a}$ et $\hat{a}^\dagger$).
- (iii) En déduire la valeur de la dispersion en énergie ΔE .
- (iv) Pourquoi peut-on dire que l'énergie est de mieux en mieux définie quand $|\alpha| \gg 1$?
- c. Calculer $\langle x \rangle, \Delta x, \langle p \rangle, \Delta p$ dans un état $|\alpha\rangle$. Que vaut le produit $\Delta x \Delta p$?
- d. On suppose que l'état initial ($t = 0$) de l'oscillateur est $|\alpha\rangle$.
 - (i) Ecrire l'état $|\psi(t)\rangle$ du système à l'instant t .
 - (ii) Montrer que l'état $|\psi(t)\rangle$ est encore un état propre de $\hat{a}$ et déterminer la valeur propre correspondante.
 - (iii) On pose $\alpha = \alpha_0 e^{i\phi}$ avec α_0 réel positif. Quelles sont à l'instant t les valeurs de $\langle x \rangle, \langle p \rangle$ et $\Delta x \Delta p$?
- e. On cherche maintenant les fonctions d'onde correspondant à $|\alpha\rangle$.
 - (i) Montrer que le changement de variables faisant passer de x et p à X et P conduit à l'expression suivante pour l'opérateur $\hat{P}$ agissant sur des fonctions d'onde $\psi(X, t)$:

$$\hat{P} = -i \frac{\partial}{\partial X} \quad .$$

Donner l'expression correspondante pour l'opérateur $\hat{X}$ agissant sur des fonctions $\varphi(P, t)$.

- (ii) Calculer la fonction d'onde $\psi_\alpha(X)$ de l'état $|\alpha\rangle$.
- (iii) Calculer la transformée de Fourier $\varphi_\alpha(P)$ de cette fonction d'onde.
- (iv) A partir de la dépendance temporelle de $|\psi_\alpha(X, t)|^2$ et $|\varphi_\alpha(P, t)|^2$, expliquer les résultats précédents.

8. Relation d'incertitude temps-énergie. On considère un système préparé dans un état $|\psi\rangle$ dont la dispersion en énergie vaut ΔE . On considère d'autre part une observable $\hat{A}$ de valeur moyenne $\langle a \rangle$ et de dispersion Δa . En utilisant les relations de commutation, montrer l'inégalité suivante :

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

En déduire que si l'échelle de temps typique d'évolution d'un système est définie par $\tau = |\Delta a / (d\langle a \rangle / dt)|$, on a l'inégalité $\tau \Delta E \geq \hbar/2$.

9. Théorème du viriel. On considère un système unidimensionnel d'hamiltonien $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + V(\hat{x})$, où $V(x) = \lambda x^n$.

- a. Calculer le commutateur $[\hat{H}, \hat{x}\hat{p}]$.

- b. En prenant la valeur moyenne de ce commutateur, montrer qu'on a pour tout état propre de $\hat{H}$ la relation :

$$2\langle T \rangle = n\langle V \rangle ,$$

où $\hat{T} = \hat{p}^2/2m$ est l'opérateur énergie cinétique. Vérifier cette relation pour l'oscillateur harmonique.

- c. Généraliser ce résultat au cas tridimensionnel en calculant $[\hat{H}, \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}]$ pour un potentiel $V(\mathbf{r})$ qui est une fonction homogène des variables x, y, z , de degré n . Une fonction homogène de degré n satisfait $V(\alpha x, \alpha y, \alpha z) = \alpha^n V(x, y, z)$ et $\mathbf{r} \cdot \nabla V = nV$.
- d. Montrer pour un potentiel $V(r)$ quelconque la relation :

$$2\langle T \rangle = \left\langle r \frac{\partial V}{\partial r} \right\rangle .$$

10. Molécules de benzène et d'octène. On considère les états d'un électron dans une molécule hexagonale C_6 formée de 6 atomes équidistants. On note d la distance entre deux atomes voisins. On désigne par $|\xi_n\rangle$, $n = 1, \dots, 6$ les états de l'électron localisés respectivement au voisinage des atomes $n = 1, \dots, 6$. On suppose que $\langle \xi_n | \xi_m \rangle = \delta_{n,m}$. L'hamiltonien $\hat{H}$ de ce système est défini dans la base $\{|\xi_n\rangle\}$, par $\hat{H} = E_0 \hat{I} + \hat{W}$, où $\hat{I}$ est la matrice identité, et $\hat{W}$ est défini par :

$$\hat{W}|\xi_n\rangle = -A(|\xi_{n+1}\rangle + |\xi_{n-1}\rangle)$$

avec $A > 0$. Nous utilisons ici les conditions cycliques $|\xi_7\rangle \equiv |\xi_1\rangle$ et $|\xi_0\rangle \equiv |\xi_6\rangle$. On note $|\psi_n\rangle$ ($n = 1, \dots, 6$) les états propres de $\hat{W}$ et E_n les valeurs propres correspondantes. Pour simplifier, on choisit l'origine des énergies telle que $E_0 = 0$.

On définit l'opérateur de rotation $\hat{R}$ par $\hat{R}|\xi_n\rangle = |\xi_{n+1}\rangle$.

- Quelles sont les valeurs propres λ_k ($k = 1, \dots, 6$) de $\hat{R}$?
- On note $|\phi_k\rangle = \sum_{p=1}^6 c_{k,p} |\xi_p\rangle$ le vecteur propre de $\hat{R}$ associé à λ_k . Ecrire la relation de récurrence pour les coefficients $c_{k,p}$ et déterminer ces coefficients en normalisant $|\phi_k\rangle$.
- Vérifier que les vecteurs $|\phi_k\rangle$ forment une base orthonormée de l'espace à 6 dimensions considéré.
- Vérifier que ces mêmes vecteurs $|\phi_k\rangle$ sont vecteurs propres de l'opérateur $\hat{R}^{-1} = \hat{R}^\dagger$ défini par $\hat{R}^{-1}|\xi_n\rangle = |\xi_{n-1}\rangle$ et calculer les valeurs propres correspondantes.
- Montrer que $\hat{W}$ et $\hat{R}$ commutent. Quelle conclusion peut-on en tirer?
- Exprimer $\hat{W}$ en fonction de $\hat{R}$ et $\hat{R}^{-1}$. En déduire les vecteurs propres de $\hat{W}$ et les valeurs propres correspondantes. Discuter les dégénérescences des niveaux.

- g. On considère maintenant une chaîne fermée de huit atomes répartis régulièrement (molécule d'octène).
- (i) En utilisant une méthode semblable à celle qui précède, donner les niveaux d'énergie d'un électron en mouvement sur cette chaîne. Quelle est la dégénérescence de ces niveaux ?
 - (ii) A $t = 0$ l'électron est localisé sur le site $n = 1$: $|\psi(t = 0)\rangle = |\xi_1\rangle$. Calculer la probabilité $p_1(t)$ de trouver l'électron sur le site $n = 1$ à un instant t ultérieur ; on posera $\omega = A/\hbar$.
 - (iii) Existe-t-il un instant $t \neq 0$ pour lequel $p_1(t) = 1$? La propagation d'un électron sur cette chaîne est-elle périodique ?
- h. On considère maintenant un électron sur une chaîne fermée de N centres équidistants, la distance entre deux voisins étant encore notée d . On note $|\xi_n\rangle$ les états localisés au voisinage de chaque centre $n = 1, \dots, N$. L'hamiltonien est défini comme ci-dessus par $\hat{H} = E_0\hat{I} + \hat{W}$ avec $\hat{W}|\xi_n\rangle = -A(|\xi_{n+1}\rangle + |\xi_{n-1}\rangle)$ et $A > 0$. En étendant le raisonnement qui précède, calculer les niveaux d'énergie et les états propres correspondants. Que se passe-t-il dans la limite d'une chaîne de longueur infinie ?

Chapitre 8

L'expérience de Stern et Gerlach

*Les choses capitales qui ont été dites à l'humanité
ont toujours été des choses simples.*

Charles de Gaulle

Nous abordons maintenant l'expérience de Stern et Gerlach. Nous allons montrer, sur cet exemple d'une situation expérimentale hautement « non classique », comment on peut construire phénoménologiquement l'espace des états et les observables pertinentes. La description ainsi mise en place fournira une illustration concrète d'un processus de mesure en mécanique quantique.

1 Le principe de l'expérience

On envoie un jet d'atomes de vitesse bien définie dans une zone où règne un champ magnétique inhomogène dirigé suivant une direction z orthogonale à la vitesse initiale des atomes (figure 8.1a). On mesure la déviation éventuelle des atomes par ce gradient de champ magnétique en regardant l'impact des atomes sur un écran orthogonal à la direction initiale du jet atomique.

1.1 Analyse classique

Raisonnons d'abord dans le cadre de la mécanique classique. Les atomes sont neutres ; ils ne sont donc pas soumis à la force de Lorentz. En revanche, s'ils portent un moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$, ils ressentent, à l'intérieur de la zone où règne le gradient de champ magnétique, une force parallèle à z :

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} . \quad (8.1)$$

L'expression (8.1) est un résultat bien connu de mécanique classique et de magnétostatique. Rappelons sa démonstration. Quand un moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ est placé dans un champ magnétique $\boldsymbol{B}$, l'énergie d'interaction s'écrit :

$$W = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B} , \quad (8.2)$$

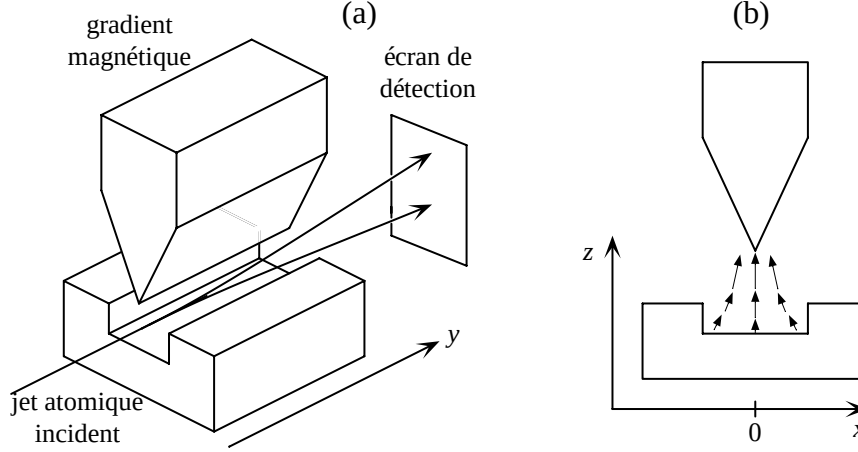


FIG. 8.1: (a) Expérience de Stern et Gerlach ; un jet d'atomes d'argent issus d'un four se clive en deux faisceaux lorsqu'il traverse une zone où règne un gradient de champ magnétique. Cette expérience peut être considérée comme une mesure de la composante du moment magnétique atomique suivant la direction du champ magnétique (z sur la figure). (b) Gradient magnétique entre les pièces polaires de l'aimant.

et le couple :

$$\mathbf{\Gamma} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} \quad (8.3)$$

s'exerce sur le moment magnétique. De plus, si le champ magnétique est inhomogène, le moment magnétique est soumis à une force :

$$\mathbf{F} = \nabla(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) = \sum_{i=x,y,z} \mu_i(t) \nabla B_i . \quad (8.4)$$

Nous pouvons faire un modèle classique pour un atome (l'atome d'hydrogène pour simplifier) en considérant une particule de masse m_e et de charge $-q$ (l'électron), en rotation uniforme à la vitesse v sur un cercle de rayon r centré sur une charge $+q$. Cette charge fixe représente le noyau et est supposée beaucoup plus lourde que l'électron. Le moment cinétique de ce système par rapport au centre de l'orbite électronique est :

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = m_e r v \mathbf{u} , \quad (8.5)$$

où $\mathbf{u}$ est le vecteur unitaire perpendiculaire au plan de la trajectoire de l'électron. Le moment magnétique de cette boucle de courant élémentaire s'écrit :

$$\boldsymbol{\mu} = I S \mathbf{u} , \quad (8.6)$$

où $I = -qv/(2\pi r)$ est l'intensité dans la boucle et $S = \pi r^2$ l'aire de cette boucle. Nous trouvons donc une relation remarquablement simple entre le

moment cinétique et le moment magnétique de ce système classique :

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma_0 \mathbf{L} \quad \text{avec} \quad \gamma_0 = \frac{-q}{2m_e} . \quad (8.7)$$

Notons que le coefficient de proportionnalité γ_0 , appelé rapport gyromagnétique, ne dépend pas du rayon r de la trajectoire de l'électron, ni de sa vitesse v . En principe, la présence d'un champ magnétique extérieur perturbe l'orbite électronique et modifie cette relation très simple, mais on peut montrer que cette perturbation est très faible pour les champs réalisables en pratique, et nous la négligerons.

A partir de (8.3), on pourrait s'attendre naïvement à ce que le moment magnétique s'aligne avec le champ magnétique local, comme l'aiguille aimantée d'une boussole. Mais la relation de proportionnalité entre moment cinétique et moment magnétique donne naissance à un comportement radicalement différent, conséquence d'un effet gyroscopique. L'évolution du moment cinétique est donnée par $d\mathbf{L}/dt = \boldsymbol{\Gamma}$. La proportionnalité entre $\mathbf{L}$ et $\boldsymbol{\mu}$ entraîne donc :

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = -\gamma_0 \mathbf{B} \times \boldsymbol{\mu} . \quad (8.8)$$

Par conséquent, pour un atome en $\mathbf{r}$, le moment magnétique ne s'aligne pas avec le champ local $\mathbf{B}(\mathbf{r})$, mais précesse autour de cet axe avec la pulsation :

$$\omega_0 = -\gamma_0 B(\mathbf{r}) . \quad (8.9)$$

La quantité ω_0 est appelée pulsation de Larmor.

Ce phénomène de précession joue un rôle important en pratique. C'est un cas particulier d'un théorème général¹ de l'électrodynamique prouvé par Larmor en 1897. Ce problème fut étudié de manière indépendante par H.A. Lorentz la même année.

Supposons que la trajectoire classique des atomes se trouve dans le plan de symétrie $x = 0$ de l'aimant (figure 8.1b). Le long de cette trajectoire, le champ magnétique est toujours parallèle à l'axe z , et la précession de Larmor se fait autour de cet axe. De plus, en raison de la symétrie du dispositif, les quantités $\partial B_z / \partial x$ et $\partial B_z / \partial y$ s'annulent le long de la trajectoire atomique (nous négligeons de possibles effets de bord). Si le déplacement du moment magnétique pendant une période de précession $2\pi/\omega_0$ est petit devant l'échelle de variation spatiale de $\mathbf{B}(\mathbf{r})$, nous pouvons moyenner la force (8.4) sur une période de Larmor. Les contributions de μ_x et μ_y à (8.4) s'annulent, et il ne reste plus que la composante de la force le long de l'axe z : $F_z = \mu_z(t) \partial B_z / \partial z$. De plus, nous déduisons de (8.8) que μ_z reste constant quand l'atome bouge dans le champ magnétique, ce qui justifie finalement le résultat (8.1).

¹voir par exemple J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, chap. 5 (Wiley, 1975).

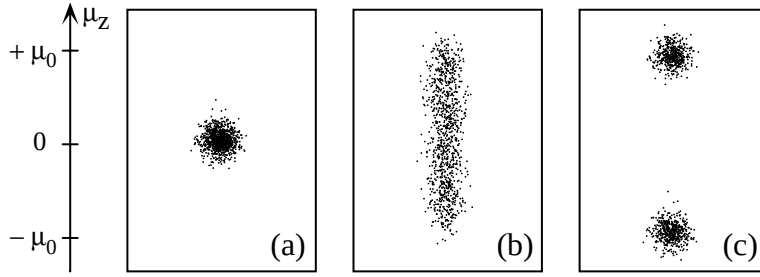


FIG. 8.2: Résultats possibles d'une expérience de Stern et Gerlach. (a) En absence de gradient magnétique, aucune déflexion des trajectoires atomiques ne se produit et les atomes forment une tache unique autour du point $x = z = 0$; chaque point représente l'impact d'un atome sur l'écran de détection. (b) Simulation du résultat attendu classiquement, en supposant que tous les atomes portent le même moment magnétique μ_0 avec une orientation aléatoire; la distribution de la composante selon z du moment magnétique est alors uniforme entre $-\mu_0$ et $+\mu_0$. (c) Simulation du résultat trouvé expérimentalement avec des atomes d'argent : l'expérience, qui peut être considérée comme une mesure de la composante selon z du moment magnétique, n'admet que deux résultats $\mu_z = \pm\mu_0$.

1.2 Résultats expérimentaux

En l'absence de gradient de champ magnétique, on observe une tache unique sur l'écran de détection, au voisinage de $x = z = 0$ (figure 8.2a). Le gradient de champ magnétique permet la mesure de la composante selon z d'un éventuel moment magnétique des atomes. Supposons que les atomes portent tous un moment magnétique de norme μ_0 , et faisons l'hypothèse (raisonnable) que ces moments ont une direction aléatoire quand les atomes entrent dans la zone de champ magnétique. On s'attend alors à ce que les points d'impact sur l'écran forment un segment parallèle à z (figure 8.2b). Les deux extrémités du segment correspondent aux atomes dont les moments magnétiques sont orientés tels que $\mu_z = \pm\mu_0$.

Le résultat trouvé expérimentalement diffère radicalement de cette prédiction classique. L'ensemble des impacts ne forme jamais un segment sur l'écran. Pour certains atomes comme l'argent, ces impacts se regroupent en deux taches, correspondant à $\mu_z = +\mu_0$ et $\mu_z = -\mu_0$, avec $\mu_0 = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ (figure 8.2c). Pour d'autres types d'atomes, on trouve trois, quatre,... taches, toujours disposées symétriquement par rapport à la trajectoire obtenue en l'absence de champ magnétique. Certains atomes, comme l'hélium dans son état fondamental, ne donnent lieu à aucune déviation mesurable. Ce cas est facilement interprétable : ces atomes ne possèdent pas de moment magnétique. Dans le paragraphe suivant, nous allons chercher comment le formalisme quantique permet de décrire l'ensemble de ces résultats, en nous attachant tout particulièrement à la situation des deux taches, rencontrée dans le cas d'atomes

d'argent. Notre méthode se généralise à 3, 4, ... taches.

Pour terminer cette présentation, remarquons que l'ordre de grandeur de μ_0 est quant à lui interprétable. En effet, la seule quantité homogène à un moment magnétique que l'on peut fabriquer à partir des constantes fondamentales est $\hbar q/m$ où q désigne la charge élémentaire (proton ou électron) et m une masse typique de particule atomique. Suivant que l'on choisit pour m la masse m_e de l'électron ou la masse m_p du proton, on obtient des résultats différant par 3 ordres de grandeur allant de 10^{-23} à 10^{-26} J T $^{-1}$. Le résultat μ_0 de l'expérience de Stern et Gerlach est compatible avec :

$$\mu_0 = \hbar |\gamma_0| = \frac{\hbar q}{2m_e}, \quad (8.10)$$

ce qui revient à prendre $L = \hbar$ dans (8.7). La quantité négative $\mu_B = -\hbar q/(2m_e)$ est appelée *magnéton de Bohr*.

Pourquoi Stern et son collègue Gerlach ont-ils voulu faire cette expérience en 1921, soit 5 ans avant que la mécanique quantique telle que nous la comprenons maintenant soit développée ? Le but de Stern était de tester un des aspects les plus mystérieux de la *vieille théorie des quanta*, qui était dénommé la *quantification spatiale*. Quand les théoriciens de l'époque apprirent le projet de Stern et Gerlach, la plupart d'entre eux se montrèrent sceptiques. Born déclara par la suite : « Il me fallut du temps pour prendre cette idée au sérieux. J'avais toujours pensé que la quantification spatiale était une sorte d'expression symbolique pour quelque chose qu'on ne comprenait pas. La prendre au pied de la lettre était vraiment l'idée de Stern... J'ai essayé de le convaincre que cela n'avait pas de sens, mais il m'a répondu que cela valait quand même la peine d'essayer ». L'expérience fut difficile, nécessitant à la fois un vide poussé et un four très chaud (1000 C) pour produire un jet atomique d'atomes d'argent suffisamment intense. Quand le résultat fut enfin obtenu, il fut tout d'abord considéré comme une preuve éclatante de l'idée de quantification spatiale. Mais Einstein et Ehrenfest montrèrent presque aussitôt que la description de l'expérience dans le cadre de cette vieille théorie des quanta était incohérente, et c'est uniquement quand la mécanique quantique fut développée en 1925-27 (avec le concept du spin) qu'une description théorique satisfaisante de cette expérience devint possible.

2 La description quantique du problème

La première étape de cette description quantique est de préciser l'espace des états d'un atome dans cette expérience, en déterminant les degrés de liberté de l'atome. Il y a *a priori* deux classes de degrés de liberté en jeu. Tout d'abord les atomes sont des particules mobiles dans l'espace, avec des degrés de liberté de translation suivant chacune des trois directions x , y , z . A cette classe de degrés de liberté spatiaux vient s'ajouter un autre degré de liberté qui correspond au moment magnétique interne de l'atome.

Dans le cas d'atomes d'hélium dans leur niveau fondamental, pour lesquels aucune déflexion n'est observée, le degré de liberté interne peut être ignoré ;

la description de l'état de l'atome se fait par une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ dont l'évolution est déterminée par l'équation de Schrödinger pour une particule libre (chapitre 2). Au contraire, pour un atome comme l'argent, le degré de liberté interne associé au moment magnétique joue un rôle essentiel. C'est ce degré de liberté qui conduit à la séparation des trajectoires atomiques dans le gradient de champ magnétique et qui donne naissance aux deux taches sur l'écran de détection.

L'espace des états que nous sommes amenés à considérer pour rendre compte de l'expérience de Stern et Gerlach a une structure d'espace produit tensoriel $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{externe}} \otimes \mathcal{E}_{\text{interne}}$. L'espace associé aux degrés de liberté de translation $\mathcal{E}_{\text{externe}}$ est l'espace des fonctions d'onde vu aux chapitres 2 et 3 : $\mathcal{E}_{\text{externe}} = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$. Pour construire l'espace $\mathcal{E}_{\text{interne}}$ associé au degré de liberté correspondant au moment magnétique interne de l'atome, nous remarquons que l'expérience de Stern et Gerlach réinterprétée dans un langage quantique peut être considérée comme une mesure de l'observable *composante suivant z du moment magnétique de l'atome*. Nous noterons par définition cette observable $\hat{\mu}_z$.

La première observation expérimentale est que, quel que soit l'état de moment magnétique de l'atome, la mesure de μ_z donne l'un des deux résultats $+\mu_0$ et $-\mu_0$, et seulement l'un de ces deux résultats. Par conséquent, la dimension de l'espace $\mathcal{E}_{\text{interne}}$ est au moins 2. Il y a au moins deux états propres de $\hat{\mu}_z$, avec valeurs propres $+\mu_0$ et $-\mu_0$.

Bien entendu, l'axe z n'a rien de particulier. Les mêmes considérations s'appliquent aux projections μ_x et μ_y du moment magnétique suivant les axes x et y , et aux observables correspondantes $\hat{\mu}_x$ et $\hat{\mu}_y$. Il y a au moins deux états propres de $\hat{\mu}_x$ avec valeurs propres $\pm\mu_0$, de même pour $\hat{\mu}_y$.

Dans quel espace $\mathcal{E}_{\text{interne}}$ doit-on décrire les états de moment magnétique de l'atome ? La réponse à cette question n'est pas évidente. Classiquement, le moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ d'un système est une grandeur physique vectorielle, caractérisée par ses trois composantes (μ_x, μ_y, μ_z) dans un système d'axes. Quantiquement, nous avons affaire à un ensemble de trois observables $(\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y, \hat{\mu}_z)$ dont nous savons déjà que chacune n'a que deux valeurs propres $+\mu_0$ et $-\mu_0$.

L'étonnant est que l'on peut expliquer les résultats expérimentaux en faisant l'hypothèse « minimale » que l'espace de Hilbert $\mathcal{E}_{\text{interne}}$ des états de moment magnétique est de dimension 2. Comme nous allons le voir, cette hypothèse est cohérente et permet d'expliquer tous les phénomènes liés à ce moment magnétique dans l'expérience de Stern et Gerlach².

Supposons donc que $\mathcal{E}_{\text{interne}}$ soit de dimension 2. Une base de cet espace peut alors être formée par les deux états propres de $\hat{\mu}_z$ correspondant aux deux résultats de mesure $+\mu_0$ et $-\mu_0$. Nous noterons ces états $|+\rangle_z$ et $|-\rangle_z$.

²Comme toujours en physique (classique ou quantique), il n'est pas question de prouver que l'explication théorique avancée est la seule acceptable, mais simplement de proposer un cadre théorique, aussi simple que possible, dans lequel on peut rendre compte de tous les phénomènes observés.

Par définition,

$$\hat{\mu}_z|+\rangle_z = \mu_0|+\rangle_z \quad , \quad \hat{\mu}_z|-\rangle_z = -\mu_0|-\rangle_z \quad , \quad (8.11)$$

et un état interne quelconque $|\mu\rangle$ de l'atome s'écrit :

$$|\mu\rangle = \alpha|+\rangle_z + \beta|-\rangle_z \quad (8.12)$$

avec $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Une mesure de la composante μ_z du moment magnétique donne alors $+\mu_0$ (c'est-à-dire : l'atome arrive dans la tache du haut) avec probabilité $|\alpha|^2$ et $-\mu_0$ (tache du bas) avec probabilité $|\beta|^2$.

Dans une représentation matricielle, on a dans la base $\{|\pm\rangle_z\}$:

$$|+\rangle_z = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |-\rangle_z = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad |\mu\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (8.13)$$

et

$$\hat{\mu}_z = \mu_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad . \quad (8.14)$$

3 Les observables $\hat{\mu}_x$ et $\hat{\mu}_y$

Considérons maintenant la situation expérimentale représentée sur la figure 8.3. On dispose en série deux aimants successifs. Le premier aimant crée un gradient suivant l'axe z et il clive le jet atomique en deux faisceaux correspondant aux deux états internes $|+\rangle_z$ et $|-\rangle_z$. On dispose à la sortie de ce premier aimant un obturateur qui ne laisse passer que le faisceau $|+\rangle_z$. Ce faisceau est ensuite envoyé dans un aimant créant un gradient le long de l'axe x orthogonal à l'axe z . On mesure alors la composante suivant x du moment magnétique atomique, observable quantique que nous noterons $\hat{\mu}_x$. Le résultat observé est que le faisceau est clivé en deux faisceaux d'égale intensité correspondant à des valeurs du moment magnétique suivant x égales à $+\mu_0$ et $-\mu_0$.

Cherchons maintenant à caractériser l'opérateur $\hat{\mu}_x$. Par hypothèse, cet opérateur, qui agit dans $\mathcal{E}_{\text{interne}}$, doit être décrit par une matrice 2×2 dans la base $|\pm\rangle_z$:

$$\hat{\mu}_x = \mu_0 \begin{pmatrix} \alpha_x & \beta_x \\ \gamma_x & \delta_x \end{pmatrix} \quad . \quad (8.15)$$

Plusieurs contraintes existent sur les quatre paramètres $\alpha_x, \beta_x, \gamma_x, \delta_x$:

1. L'opérateur $\hat{\mu}_x$ est hermitien, donc α_x et δ_x sont réels, et $\gamma_x = \beta_x^*$.
2. Les résultats de mesure possibles pour l'observable composante suivant x du moment magnétique sont $+\mu_0$ et $-\mu_0$. Ce sont les valeurs propres de $\hat{\mu}_x$, ce qui impose :

$$\text{somme des val. pr.} = \text{Tr}(\hat{\mu}_x) \Rightarrow \alpha_x + \delta_x = 0 \quad , \quad (8.16)$$

$$\text{produit des val. pr.} = \text{Det}(\hat{\mu}_x) \Rightarrow \alpha_x \delta_x - \beta_x \gamma_x = -1 \quad . \quad (8.17)$$

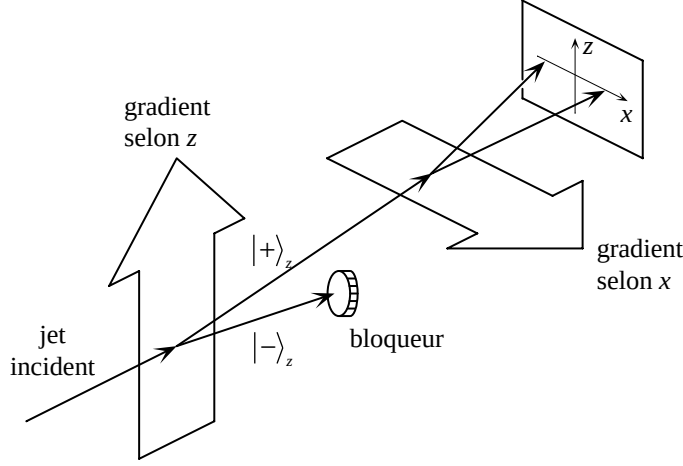


FIG. 8.3: Un faisceau d'atomes d'argent traverse deux zones magnétiques, la première créant un gradient suivant z , la seconde un gradient suivant x . À l'issue du premier aimant, un obturateur ne laisse passer que les atomes dans l'état interne $|+\rangle_z$. Le second aimant permet de faire sur ces atomes une mesure de la composante suivant x du moment magnétique. On trouve les deux résultats $\pm\mu_0$ avec des probabilités égales.

3. Si l'état initial est $|+\rangle_z$ et que l'on mesure μ_x , on trouve les résultats $+\mu_0$ et $-\mu_0$ avec la même probabilité. La valeur moyenne des résultats est donc 0 pour cet état initial, ce qui se traduit par :

$$0 = {}_z\langle + | \hat{\mu}_x | + \rangle_z = \mu_0 \alpha_x . \quad (8.18)$$

En combinant l'ensemble de ces contraintes, on déduit que l'opérateur $\hat{\mu}_x$ est nécessairement de la forme :

$$\hat{\mu}_x = \mu_0 \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\phi_x} \\ e^{i\phi_x} & 0 \end{pmatrix} . \quad (8.19)$$

Dans le raisonnement qui précède, nous avons privilégié l'axe x ; ce raisonnement aurait en fait pu se faire pour n'importe quel axe pourvu qu'il soit orthogonal à z . En particulier, pour l'axe y orthogonal à la fois à x et z , on peut reprendre la même démarche et aboutir à une expression similaire à (8.19) :

$$\hat{\mu}_y = \mu_0 \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\phi_y} \\ e^{i\phi_y} & 0 \end{pmatrix} . \quad (8.20)$$

Il nous reste maintenant à établir la relation entre les coefficients ϕ_x et ϕ_y entrant dans (8.19) et (8.20). Pour cela, considérons un jet d'atomes préparés dans l'état propre de $\hat{\mu}_x$ associé à $+\mu_0$. Cet état propre, que nous noterons

$|+\rangle_x$, s'écrit dans la base $|\pm\rangle_z$:

$$|+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_z + e^{i\phi_x} |-\rangle_z) . \quad (8.21)$$

Si l'on mesure, pour des atomes préparés dans cet état, la composante suivant y du moment magnétique, il est clair par simple transposition des résultats expérimentaux précédents que l'on trouvera les deux résultats $\pm\mu_0$ avec la même probabilité. La valeur moyenne du résultat est donc nulle, ce qui entraîne :

$$0 = {}_x\langle + | \hat{\mu}_y | + \rangle_x = \mu_0 \cos(\phi_x - \phi_y) \quad \Rightarrow \quad \phi_y - \phi_x = \frac{\pi}{2} \quad [\pi] . \quad (8.22)$$

On pourra se convaincre qu'il n'est pas possible de pousser plus avant la détermination³ de ϕ_x et ϕ_y . Tout couple satisfaisant la relation (8.22) conduit à des opérateurs $\hat{\mu}_x$ et $\hat{\mu}_y$ qui permettent de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux. Pour simplifier les notations, nous choisirons le couple particulier $\phi_x = 0, \phi_y = \pi/2$, ce qui conduit finalement aux trois opérateurs $\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y, \hat{\mu}_z$ décrivant les trois composantes du moment magnétique suivant les trois axes :

$$\hat{\mu}_x = \mu_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\mu}_y = \mu_0 \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\mu}_z = \mu_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} . \quad (8.23)$$

Nous retrouvons, au coefficient μ_0 près, les matrices de Pauli introduites au chapitre 6 (eq. (6.5)). Les états propres de $\hat{\mu}_x$ et de $\hat{\mu}_y$ sont :

$$|\pm\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_z \pm |-\rangle_z) \quad |\pm\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_z \pm i|-\rangle_z) . \quad (8.24)$$

4 Discussion

4.1 L'incompatibilité des mesures suivant des axes différents

Les trois opérateurs $\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y, \hat{\mu}_z$ que nous venons de trouver ne commutent pas entre eux. Plus précisément, on vérifiera que l'on obtient les trois relations de commutation cycliques :

$$[\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y] = 2i\mu_0 \hat{\mu}_z \quad , \quad [\hat{\mu}_y, \hat{\mu}_z] = 2i\mu_0 \hat{\mu}_x \quad , \quad [\hat{\mu}_z, \hat{\mu}_x] = 2i\mu_0 \hat{\mu}_y . \quad (8.25)$$

En termes physiques, cela signifie que l'on ne peut pas connaître simultanément deux composantes du moment magnétique d'un atome. Partons d'atomes dans l'état $|+\rangle_z$ (composante suivante z connue) et mesurons la composante du moment magnétique suivant x ; nous avons vu que deux résultats sont possibles,

³Le seul élément supplémentaire consiste à imposer que le trièdre (x, y, z) est direct ; l'arbitraire de phase qui subsiste reflète l'arbitraire du choix de la paire d'axes x et y dans le plan orthogonal à z .

$\pm\mu_0$, avec la même probabilité. Supposons que l'on trouve $+\mu_0$. Après cette mesure de μ_x , l'état de l'atome est l'état propre de $\hat{\mu}_x$ associé à cette valeur propre :

$$|+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-\rangle_z + |-\rangle_z) .$$

Une mesure de μ_x sur l'état ci-dessus redonnera le résultat $+\mu_0$. En revanche, si l'on revient à une mesure de μ_z , l'expression de $|+\rangle_x$ montre que la nouvelle mesure donnera les deux résultats $\pm\mu_0$ avec des probabilités égales. Comme on était parti de l'état $|+\rangle_z$ pour lequel la composante suivant z du moment magnétique était parfaitement déterminée, on voit que la mesure intermédiaire de μ_x a changé (ou perturbé) l'état du système.

On retrouve ici le caractère paradoxal de la « logique » quantique par opposition à la logique des probabilités classiques : on ne peut pas trier des objets quantiques en catégories A et B (blanc ou noir par exemple), puis scinder chaque catégorie en sous-catégories 1 et 2 (petit ou gros), et ainsi de suite. Dans l'exemple de l'expérience de Stern et Gerlach, le tri en catégories $\mu_z = +\mu_0$ et $\mu_z = -\mu_0$ perd tout son sens si on effectue ensuite un tri en sous-catégories $\mu_x = +\mu_0$ et $\mu_x = -\mu_0$.

4.2 Flou classique ou flou quantique ?

Que donnerait ce type de raisonnement dans le cadre de la mécanique classique ? À première vue, dans un appareil de Stern et Gerlach orienté le long de l'axe z , un moment magnétique va précesser autour de cet axe, en effectuant un grand nombre de tours entre l'entrée et la sortie. Comme en mécanique quantique, les valeurs finales de μ_x et μ_y semblent donc *a priori* décorréliées des valeurs initiales. Néanmoins rien n'interdit, au moins en théorie, de supposer que l'on possède un contrôle suffisant des trajectoires atomiques et du champ magnétique pour que l'angle de précession représente un nombre entier de tours, avec une précision arbitrairement bonne. On arrive alors à une situation où l'on peut mesurer μ_z sans perturber μ_x et μ_y .

Les choses se compliquent si l'on fait une description ondulatoire du centre de masse du moment magnétique, tout en continuant à traiter ce moment magnétique comme une variable classique. À l'entrée de l'appareil de Stern et Gerlach, le paquet d'onde a une étendue transverse Δz et une dispersion en impulsion Δp_z , avec $\Delta z \Delta p_z \geq \hbar/2$. Notons $b' = \partial B_z / \partial z$ le gradient le long de l'axe z et T la durée de la traversée de l'aimant. Pour que la mesure de μ_z soit précise, il faut que la variation d'impulsion transverse lors de la traversée soit grande devant la dispersion initiale :

$$\mu_0 b' T \gg \Delta p_z \quad , \quad (8.26)$$

sinon la divergence du jet à la sortie de l'aimant sera essentiellement le reflet de la divergence initiale. Par ailleurs, l'angle de précession ne peut être constant du fait de l'inhomogénéité du champ sur l'extension Δz . Celle-ci induit une dispersion $\Delta\omega_0 = \gamma_0 b' \Delta z$ de la fréquence de Larmor (8.9). Pour que les

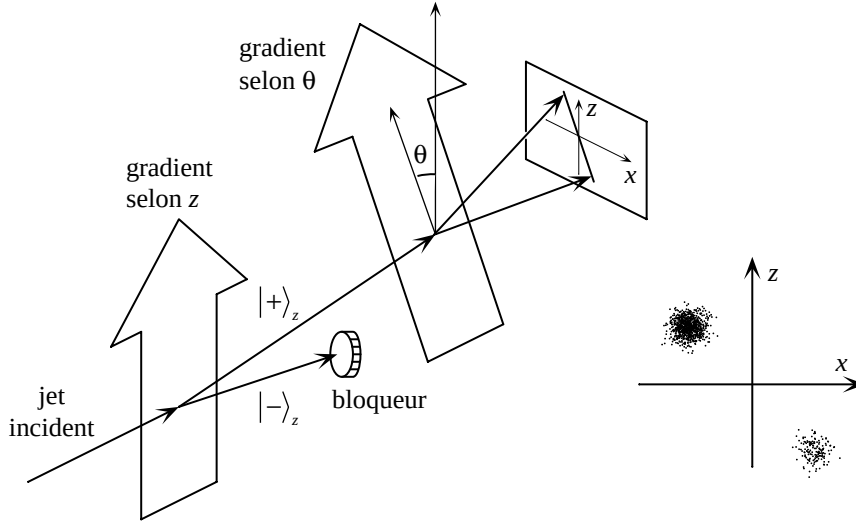


FIG. 8.4: Un faisceau d'atomes d'argent est préparé dans l'état $|+\rangle_z$, puis traverse un gradient de champ magnétique dirigé $\mathbf{u}_\theta$. On mesure ainsi la composante du moment magnétique des atomes suivant $\mathbf{u}_\theta$; les deux résultats possibles sont $+\mu_0$ et $-\mu_0$ avec les probabilités respectives $\cos^2(\theta/2)$ et $\sin^2(\theta/2)$. On a indiqué dans le coin inférieur droit le résultat typique pour $\theta = \pi/4$.

valeurs de μ_x et μ_y ne soient pas « brouillées » lors de la traversée de l'aimant, il faut que la dispersion de l'angle de précession soit petite :

$$T \Delta\omega_0 = T \gamma_0 b' \Delta z \ll 2\pi \quad . \quad (8.27)$$

Or, du fait de l'inégalité de Heisenberg et du résultat expérimental $\mu_0 \sim \hbar\gamma_0$ (voir (8.10)), les conditions (8.26–8.27) ne peuvent être satisfaites simultanément : la description ondulatoire du mouvement du centre de masse de l'atome suffit à rendre « incompatibles » les mesures de μ_x , μ_y et μ_z .

4.3 Mesure suivant un axe quelconque

Jusqu'à maintenant, nous nous sommes limités à des mesures selon un des trois axes x , y , z . Cherchons maintenant à décrire la mesure de la composante du moment magnétique selon un axe quelconque. L'expérience est schématisée sur la figure 8.4. On place un appareil de Stern et Gerlach selon une direction arbitraire définie par le vecteur unitaire $\mathbf{u}_\theta$ tel que :

$$\mathbf{u}_\theta = \mathbf{u}_x \sin \theta + \mathbf{u}_z \cos \theta \quad . \quad (8.28)$$

Du point de vue de la physique classique, cette expérience est une mesure de la composante μ_θ suivant $\mathbf{u}_\theta$ du moment magnétique atomique, soit $\mu_\theta =$

$\mu_x \sin \theta + \mu_z \cos \theta$. Le principe de correspondance suggère donc que l'observable associée s'écrit :

$$\hat{\mu}_\theta = \hat{\mu}_x \sin \theta + \hat{\mu}_z \cos \theta = \mu_0 \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix}. \quad (8.29)$$

Ce choix assure que les valeurs moyennes $\langle \mu_x \rangle$, $\langle \mu_y \rangle$ et $\langle \mu_z \rangle$ des composantes du moment magnétique se transforment comme celles d'un vecteur de R^3 dans une rotation, ce qui est essentiel.

Comme $\hat{\mu}_x$, $\hat{\mu}_y$, $\hat{\mu}_z$, cet opérateur a pour valeurs propres $\pm \mu_0$; ses vecteurs propres s'écrivent :

$$|+\rangle_\theta = \cos \frac{\theta}{2} |+\rangle_z + \sin \frac{\theta}{2} |-\rangle_z = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) \\ \sin(\theta/2) \end{pmatrix} \quad (8.30)$$

$$|-\rangle_\theta = -\sin \frac{\theta}{2} |+\rangle_z + \cos \frac{\theta}{2} |-\rangle_z = \begin{pmatrix} -\sin(\theta/2) \\ \cos(\theta/2) \end{pmatrix}. \quad (8.31)$$

Les résultats observés expérimentalement sont les suivants : si un faisceau atomique préparé dans l'état $|+\rangle_z$ est envoyé dans un gradient de champ dirigé suivant $\mathbf{u}_\theta$, on trouve que ce faisceau se clive en deux faisceaux correspondant à un moment magnétique suivant $\mathbf{u}_\theta$ égal à $+\mu_0$ et $-\mu_0$, avec une intensité respective $I^+(\theta) = I_0 \cos^2(\theta/2)$ et $I^-(\theta) = I_0 \sin^2(\theta/2)$.

Pour rendre compte de ce résultat, appliquons le postulat de la mesure tel qu'il a été présenté au chapitre 5. Une mesure de l'observable $\hat{\mu}_\theta$ peut conduire à deux résultats possibles, qui sont les valeurs propres $\pm \mu_0$. Pour un système préparé dans l'état $|+\rangle_z$, les probabilités respectives de ces deux résultats sont :

$$p_+ = |\langle + | + \rangle_z|^2 = \cos^2(\theta/2), \quad (8.32)$$

$$p_- = |\langle - | + \rangle_z|^2 = \sin^2(\theta/2). \quad (8.33)$$

On comprend alors pourquoi la mesure expérimentale, qui implique un grand nombre d'atomes, donne deux taches avec des intensités dans le rapport $\cos^2(\theta/2), \sin^2(\theta/2)$. La mesure ne donne donc un résultat certain que lorsque θ vaut 0 ou π , c'est-à-dire que l'axe $\mathbf{u}_z$ de préparation et l'axe $\mathbf{u}_\theta$ de détection sont parallèles ou antiparallèles.

5 Description complète de l'atome

On se pose maintenant la question de savoir comment décrire complètement l'état de l'atome. L'état spatial se décrit dans l'espace de Hilbert $\mathcal{E}_{\text{externe}}$ des fonctions de carré sommable sur l'espace à trois dimensions $\mathcal{L}^2(R^3)$. L'état interne correspondant au degré de liberté associé au moment magnétique se décrit dans l'espace $\mathcal{E}_{\text{interne}}$ de dimension 2 introduit ci-dessus.

5.1 Espace de Hilbert

L'espace de Hilbert est le produit tensoriel de ces deux espaces :

$$\mathcal{E}_H = \mathcal{E}_{\text{externe}} \otimes \mathcal{E}_{\text{interne}} .$$

Tout élément $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_H$ s'écrit :

$$|\psi\rangle = |\psi_+\rangle \otimes |+\rangle + |\psi_-\rangle \otimes |-\rangle , \quad (8.34)$$

où $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$ sont des éléments de $\mathcal{E}_{\text{externe}}$, c'est-à-dire des fonctions de $\mathbf{r}$ de carré sommable, et $|+\rangle$ et $|-\rangle$ sont les états propres de $\hat{\mu}_z$. Pour simplifier les notations, nous omettrons dans la suite l'indice z lors de l'écriture des kets $|\pm\rangle_z$. Les observables d'espace $\hat{A}_{\text{ext}}$ (par exemple $\hat{x}$ ou $\hat{p}$) et les observables de moment magnétique $\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y, \hat{\mu}_z$ agissent dans des espaces différents et par conséquent *commutent*. Le produit de deux telles observables est défini par :

$$(\hat{A}_{\text{ext}} \otimes \hat{\mu}_x)(|\psi_\epsilon\rangle \otimes |\epsilon\rangle) = (\hat{A}_{\text{ext}}|\psi_\epsilon\rangle) \otimes (\hat{\mu}_x|\epsilon\rangle) \quad , \quad \epsilon = \pm 1 . \quad (8.35)$$

5.2 Représentation des états et observables

Il y a plusieurs représentations possibles des états, accompagnées de représentations correspondantes des observables. Nous en proposons ici deux, le choix entre elles (ou une troisième) étant uniquement une affaire de goût personnel.

a) Représentation « hybride ». Tout état $|\psi(t)\rangle$ est représenté par un vecteur de $\mathcal{E}_{\text{interne}}$ dont les *composantes* sont des fonctions de carré sommable :

$$\psi_+(\mathbf{r}, t)|+\rangle + \psi_-(\mathbf{r}, t)|-\rangle . \quad (8.36)$$

Le produit scalaire de $|\psi(t)\rangle$ et $|\chi(t)\rangle$, représentés par $\psi_+(\mathbf{r}, t)|+\rangle + \psi_-(\mathbf{r}, t)|-\rangle$ et par $\chi_+(\mathbf{r}, t)|+\rangle + \chi_-(\mathbf{r}, t)|-\rangle$ est :

$$\langle\psi(t)|\chi(t)\rangle = \int (\psi_+^*(\mathbf{r}, t)\chi_+(\mathbf{r}, t) + \psi_-^*(\mathbf{r}, t)\chi_-(\mathbf{r}, t)) d^3r .$$

La signification physique de cette représentation découle de ce que l'on a affaire à un couple de variables aléatoires : $\mathbf{r}$ et μ_z . La loi de probabilité de ce couple est la suivante :

$|\psi_+(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r$ (resp. $|\psi_-(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r$) est la probabilité de détecter la particule dans un voisinage d^3r du point $\mathbf{r}$, avec la projection μ_z de son moment magnétique égale à $+\mu_0$ (resp. $-\mu_0$).

Ceci entraîne les propriétés suivantes :

1. Normalisation :

$$\int (|\psi_+(\mathbf{r}, t)|^2 + |\psi_-(\mathbf{r}, t)|^2) d^3r = 1 . \quad (8.37)$$

2. Densité de probabilité de trouver la particule en $\mathbf{r}$ indépendamment de la valeur de μ_z :

$$P(\mathbf{r}, t) = |\psi_+(\mathbf{r}, t)|^2 + |\psi_-(\mathbf{r}, t)|^2 \quad . \quad (8.38)$$

3. **Probabilités conditionnelles.** Sachant que la particule est en $\mathbf{r}$ (à d^3r près), les probabilités qu'une mesure de μ_z donne les résultats $+\mu_0$ et $-\mu_0$ s'écrivent :

$$P_+(\mathbf{r}, t) = \frac{|\psi_+(\mathbf{r}, t)|^2}{P(\mathbf{r}, t)} \quad P_-(\mathbf{r}, t) = \frac{|\psi_-(\mathbf{r}, t)|^2}{P(\mathbf{r}, t)} \quad (8.39)$$

avec $P_+(\mathbf{r}, t) + P_-(\mathbf{r}, t) = 1$.

b) Fonction d'onde « à deux composantes ». Il peut être commode d'utiliser une représentation matricielle en colonne pour les états $|\psi(t)\rangle$:

$$\begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}, t) \\ \psi_-(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \quad , \quad (8.40)$$

et matricielle en ligne pour $\langle\psi(t)|$:

$$(\psi_+^*(\mathbf{r}, t), \psi_-^*(\mathbf{r}, t)) \quad . \quad (8.41)$$

L'interprétation physique de ψ_+ et ψ_- comme amplitudes de probabilité du couple de variables aléatoires $(\mathbf{r}, \mu_z)$ est la même que ci-dessus.

Toute observable n'agissant que sur les variables *d'espace* est une matrice scalaire 2×2 , dont les éléments sont des opérateurs agissant dans $\mathcal{L}^2(R^3)$. L'opérateur énergie cinétique s'écrit par exemple :

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = \begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \end{pmatrix} \quad .$$

Toute observable n'agissant que sur les variables de moment magnétique est une matrice numérique combinaison linéaire des matrices de Pauli (8.23) et de l'identité. Dans cette représentation, la somme ou le produit de deux observables est la somme ou le produit des matrices correspondantes.

5.3 Énergie de l'atome dans un champ magnétique

Si l'atome est plongé dans un champ magnétique $\mathbf{B}(\mathbf{r})$, l'énergie potentielle magnétique s'écrit :

$$\hat{W} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}(\hat{\mathbf{r}}) \quad . \quad (8.42)$$

Dans cette formule, nous regroupons les trois observables $\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y$ et $\hat{\mu}_z$ sous la forme d'une observable vectorielle $\hat{\boldsymbol{\mu}}$, de sorte qu'on a par définition :

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}(\hat{\mathbf{r}}) = \hat{\mu}_x B_x(\hat{\mathbf{r}}) + \hat{\mu}_y B_y(\hat{\mathbf{r}}) + \hat{\mu}_z B_z(\hat{\mathbf{r}}) \quad . \quad (8.43)$$

6 Évolution de l'atome dans un champ magnétique

6.1 Équation de Schrödinger

Supposons que l'atome soit en mouvement dans l'espace, placé dans un potentiel $V(\mathbf{r})$, et que, de surcroît, il subisse l'action d'un champ magnétique $\mathbf{B}$. L'hamiltonien est somme de deux termes :

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{ext}} \otimes \hat{I}_{\text{int}} + \hat{W} \quad (8.44)$$

où :

$$\hat{H}_{\text{ext}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}})$$

est du même type que ce qui a été étudié aux chapitres 2, 3 et 4. En particulier, $\hat{H}_{\text{ext}}$ n'agit pas sur la variable interne de moment magnétique. L'opérateur $\hat{W}$ est donné par (8.42). Ce dernier agit dans l'espace $\mathcal{E}_{\text{interne}}$ par l'intermédiaire des trois opérateurs $\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y, \hat{\mu}_z$. Si le champ est inhomogène, il agit également dans l'espace externe par l'intermédiaire des trois fonctions $B_x(\hat{\mathbf{r}})$, $B_y(\hat{\mathbf{r}})$, $B_z(\hat{\mathbf{r}})$.

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle . \quad (8.45)$$

En choisissant la représentation des états (8.36) et en décomposant sur la base orthonormée $\{|+\rangle, |-\rangle\}$, on obtient le système différentiel couplé :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_+(\mathbf{r}, t) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \psi_+(\mathbf{r}, t) \\ &+ \langle + | \hat{W} | + \rangle \psi_+(\mathbf{r}, t) + \langle + | \hat{W} | - \rangle \psi_-(\mathbf{r}, t) \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_-(\mathbf{r}, t) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \psi_-(\mathbf{r}, t) \\ &+ \langle - | \hat{W} | + \rangle \psi_+(\mathbf{r}, t) + \langle - | \hat{W} | - \rangle \psi_-(\mathbf{r}, t) . \end{aligned}$$

Les éléments de matrice de $\hat{W}$ dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ sont des fonctions des variables externes. Ils se rajoutent aux termes de potentiel usuels (termes diagonaux) et couplent en général les deux équations d'évolution des composantes ψ_+ et ψ_- .

6.2 Évolution dans un champ magnétique uniforme

Considérons un atome d'argent en mouvement libre dans le vide, en présence d'un champ magnétique uniforme $\mathbf{B}$. On suppose qu'à l'instant $t = 0$, la fonction d'onde atomique totale (externe + interne) s'écrit :

$$\psi(\mathbf{r}, 0) (\alpha_0 |+\rangle + \beta_0 |-\rangle) , \quad (8.46)$$

c'est-à-dire qu'elle se factorise dans les variables d'espace et de moment magnétique. L'hamiltonien total contient à la fois l'énergie cinétique de l'atome et l'interaction de son moment magnétique avec le champ $\mathbf{B}$:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B} ; \quad (8.47)$$

(nous omettons à partir de maintenant les opérateurs identité $\hat{I}_{\text{int}}$ et $\hat{I}_{\text{ext}}$). A un instant t quelconque, la solution de l'équation de Schrödinger reste factorisée :

$$\psi(\mathbf{r}, t) (\alpha(t)|+\rangle + \beta(t)|-\rangle) , \quad (8.48)$$

avec :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) , \quad (8.49)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} (\alpha(t)|+\rangle + \beta(t)|-\rangle) = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B} (\alpha(t)|+\rangle + \beta(t)|-\rangle) . \quad (8.50)$$

En effet, si on suppose que l'état est factorisé comme en (8.48), on vérifie qu'il satisfait l'équation de Schrödinger si (8.49) et (8.50) sont vérifiées. Puisque cet état coïncide avec l'état initial (8.46) à $t = 0$, il constitue bien la solution de l'équation d'évolution.

Il y a donc découplage entre les degrés de liberté internes et externes. La première de ces deux équations décrit l'évolution de la fonction d'onde externe d'atomes libres, étudiée au chapitre 2 (le découplage subsiste en présence d'un potentiel extérieur $V(\mathbf{r})$). La seconde équation détermine l'évolution de l'état interne de l'atome. Si $\mathbf{B}$ est parallèle à z , l'équation (8.50) devient :

$$\begin{cases} i\hbar \dot{\alpha}(t) = -\mu_0 B \alpha(t) \\ i\hbar \dot{\beta}(t) = \mu_0 B \beta(t) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \alpha(t) = \alpha_0 \exp(-i\omega_0 t/2) \\ \beta(t) = \beta_0 \exp(i\omega_0 t/2) \end{cases} \quad (8.51)$$

où l'on a posé $\omega_0 = -2\mu_0 B/\hbar$.

Nous pouvons alors déterminer les valeurs moyennes M_x, M_y, M_z des trois composantes $\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y, \hat{\mu}_z$:

$$\begin{aligned} M_x(t) &= \langle \psi(t) | \hat{\mu}_x | \psi(t) \rangle = 2\mu_0 \alpha_0 \beta_0 \cos \omega_0 t , \\ M_y(t) &= \langle \psi(t) | \hat{\mu}_y | \psi(t) \rangle = 2\mu_0 \alpha_0 \beta_0 \sin \omega_0 t , \\ M_z(t) &= \langle \psi(t) | \hat{\mu}_z | \psi(t) \rangle = \mu_0 (|\alpha_0|^2 - |\beta_0|^2) . \end{aligned} \quad (8.52)$$

Nous supposons ici que α_0 et β_0 sont réels, mais le calcul se généralise sans difficulté au cas complexe.

Comme on pouvait s'y attendre à partir du théorème d'Ehrenfest, M_z est indépendante du temps, car $\hat{\mu}_z$ commute avec l'hamiltonien si $\mathbf{B}$ est parallèle à z ; en revanche, M_x et M_y ne sont pas des constantes du mouvement. Pour avoir une image plus intuitive de cette évolution, on peut récrire ces trois

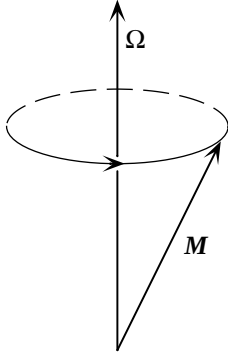


FIG. 8.5: Evolution temporelle des valeurs moyennes des trois composantes du moment magnétique d'un atome d'argent plongé dans un champ magnétique dirigé suivant z . On retrouve un mouvement gyroscopique identique à la précession de Larmor d'un moment magnétique classique plongé dans le même champ.

équations sous la forme :

$$\begin{cases} \dot{M}_x = -\omega_0 M_y \\ \dot{M}_y = \omega_0 M_x \\ \dot{M}_z = 0 \end{cases} \quad \text{soit} \quad \frac{d\mathbf{M}}{dt} = \mathbf{\Omega} \times \mathbf{M}, \quad (8.53)$$

avec $\mathbf{\Omega} = \omega_0 \mathbf{u}_z$. On retrouve ici le mouvement de précession de Larmor décrit en (8.8) (figure 8.5). Nous verrons au chapitre 12 que cette précession peut être observée expérimentalement et que la fréquence de Larmor peut être mesurée avec une grande précision, par exemple dans des expériences de résonance magnétique. Cette technique est à la base de multiples applications en physique, en chimie, en biologie et en médecine.

6.3 Explication de l'expérience de Stern et Gerlach

Il nous reste à démontrer que le modèle théorique que nous avons construit permet d'expliquer la séparation spatiale observée pour les états $|\pm\rangle_z$. Considérons un jet atomique incident se propageant selon la direction y ; chaque atome possède un moment magnétique. Dans une région de longueur L , on applique un champ magnétique $\mathbf{B}$ parallèle à z avec un gradient dans cette direction :

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = B_z(\mathbf{r})\mathbf{u}_z \quad \text{avec} \quad B_z(\mathbf{r}) = B_0 + b'z. \quad (8.54)$$

Cette hypothèse est en toute rigueur incorrecte puisque le champ $\mathbf{B}$ ne satisfait pas $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$. Un calcul plus réaliste s'effectue avec un champ $\mathbf{B} = B_0\mathbf{u}_z + b'(z\mathbf{u}_z - x\mathbf{u}_x)$ qui satisfait bien les équations de Maxwell. Si le champ directeur $B_0\mathbf{u}_z$ est beaucoup plus grand que le champ transverse $-b'x\mathbf{u}_x$ sur l'extension transverse Δx du paquet d'onde atomique (c'est-à-dire $B_0 \gg b'\Delta x$), les états propres de $-\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}$ restent pratiquement égaux à $|\pm\rangle_z$ et notre approche continue à s'appliquer.

Dans ces conditions, l'équation de Schrödinger (8.45) se découple en deux équations :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_+(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} - \mu_0 B \right) \psi_+(\mathbf{r}, t) , \quad (8.55)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_-(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \mu_0 B \right) \psi_-(\mathbf{r}, t) . \quad (8.56)$$

Ces deux équations sont chacune du même type que l'équation de Schrödinger vue au chapitre 3, mais le potentiel n'est pas le même pour ψ_+ et ψ_- . Posons :

$$\pi_{\pm} = \int |\psi_{\pm}(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r , \quad \pi_+ + \pi_- = 1 , \quad (8.57)$$

où π_+ et π_- sont les probabilités de trouver $\mu_z = +\mu_0$ et $\mu_z = -\mu_0$. A partir de (8.55) et (8.56), nous déduisons que :

$$(d/dt)\pi_+ = (d/dt)\pi_- = 0 . \quad (8.58)$$

Définissons les quantités :

$$\phi_{\pm}(\mathbf{r}, t) = \psi_{\pm}(\mathbf{r}, t) / \sqrt{\pi_{\pm}} , \quad (8.59)$$

qui sont les amplitudes de probabilité *conditionnelles* des particules pour lesquelles $\mu_z = \pm\mu_0$. Ces fonctions d'onde normalisées vérifient également (8.55).

Posons maintenant :

$$\langle \mathbf{r}_{\pm} \rangle = \int \mathbf{r} |\phi_{\pm}(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r , \quad (8.60)$$

$$\langle \mathbf{p}_{\pm} \rangle = \int \phi_{\pm}^*(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar}{i} \nabla \phi_{\pm}(\mathbf{r}, t) d^3r , \quad (8.61)$$

où $\langle \mathbf{r}_{+} \rangle$ (resp. $\langle \mathbf{r}_{-} \rangle$) est la position moyenne des particules pour lesquelles $\mu_z = +\mu_0$, (resp. $\mu_z = -\mu_0$), et $\langle \mathbf{p}_{\pm} \rangle$ leurs impulsions moyennes. Une simple application du théorème d'Ehrenfest donne :

$$(d/dt)\langle \mathbf{r}_{\pm} \rangle = \langle \mathbf{p}_{\pm} \rangle / m \quad (8.62)$$

$$(d/dt)\langle p_{x\pm} \rangle = (d/dt)\langle p_{y\pm} \rangle = 0 \quad (8.63)$$

$$(d/dt)\langle p_{z\pm} \rangle = \pm\mu_0 b' . \quad (8.64)$$

A $t = 0$, nous supposons que :

$$\langle \mathbf{r}_{\pm} \rangle = 0 \quad \langle p_{x\pm} \rangle = \langle p_{z\pm} \rangle = 0 \quad \langle p_{y\pm} \rangle = mv .$$

Nous obtenons à l'instant t :

$$\langle x_{\pm} \rangle = 0 \quad \langle y_{\pm} \rangle = vt \quad \langle z_{\pm} \rangle = \pm\mu_0 b' t^2 / 2m . \quad (8.65)$$

Il y a par conséquent séparation *spatiale* le long de z du faisceau initial en deux faisceaux, l'un correspondant à $\mu_z = +\mu_0$, l'autre à $\mu_z = -\mu_0$. A la sortie de l'aimant de longueur L , cette séparation est :

$$\delta z = \langle z_+ \rangle - \langle z_- \rangle = \frac{\mu_0 b'}{m} \frac{L^2}{v^2} . \quad (8.66)$$

Si le gradient de champ est suffisamment fort pour que $\delta z > \Delta z$, c'est-à-dire que la séparation est plus grande que l'extension spatiale de chacun des faisceaux, on aura donc deux faisceaux, l'un dans l'état de moment magnétique $|+\rangle$, l'autre dans l'état $|-\rangle$. Notre formalisme permet donc de décrire complètement les résultats de l'expérience de Stern et Gerlach. Il met en relief deux aspects fondamentaux de la mesure en physique quantique :

- une mesure nécessite une extension spatiale finie : ($\delta z = 0$ dans (8.66) si $L = 0$) ;
- une mesure n'est jamais instantanée ($\delta z = 0$ si $T = L/v = 0$).

Ces deux aspects sont absents de la formulation des principes de la mécanique quantique présentée au chapitre 5.

Finalement, l'examen de l'évolution temporelle de la séparation moyenne entre les deux taches conduit au résultat suivant. Notons $T = L/v$ le temps passé par les atomes dans le champ magnétique inhomogène, et $E_\perp = \langle p_z^2 \rangle / 2m$ l'énergie transverse communiquée aux atomes par le gradient de champ. Pour observer la séparation, la condition suivante doit être remplie :

$$T E_\perp \geq \hbar/2 .$$

Cette condition, où le gradient de champ a disparu, constitue un aspect important de la relation d'incertitude *temps-énergie* qui apparaît dans toute mesure quantique. Nous reviendrons sur cette relation au chapitre 17.

7 Conclusion

Nous avons proposé ici une description quantique qui rend compte de l'ensemble des phénomènes observés dans l'expérience de Stern et Gerlach menée avec des atomes d'argent (ou plus généralement des atomes à « deux taches »). Notre démarche pourrait être généralisée à d'autres classes d'atomes pour lesquels trois, quatre,... taches sont observées expérimentalement. Pour la classe des atomes « à trois taches » par exemple, il y a trois valeurs possibles $+\mu_0, 0, -\mu_0$ de la composante suivant z du moment magnétique. En considérant diverses combinaisons de mesures, on construirait les observables $\hat{\mu}_x$ et $\hat{\mu}_y$ dans la base $|+\rangle_z, |0\rangle_z, |-\rangle_z$, autrement dit dans un espace à trois dimensions.

En fait, cette démarche se révèle fastidieuse pour des dimensions de $\mathcal{E}_{\text{interne}}$ supérieures à 2, et nous lui préférons dans la suite une approche plus générale, fondée sur la relation fondamentale entre moment magnétique et moment cinétique. Nous verrons alors que les relations de commutations (8.25), trouvées ici phénoménologiquement, ont un caractère beaucoup plus général.

Pour en savoir plus

Space Quantization : Otto Stern's Luck Star, par B. Friedrich and D. Herschbach, Daedalus, **127**, p. 165 (1998). Voir aussi M. Jammer, *The Conceptual Development of Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York (1966); B.L. Van Der Waerden, *Sources of Quantum Mechanics*, North Holland, Amsterdam (1967); J. Mehra and H. Rechenberg, *The Historical Development of Quantum Theory*, Springer-Verlag, Berlin (1982).

Exercices

1. Détermination de l'état magnétique d'un atome d'argent. On considère un atome d'argent dans un état de moment magnétique arbitraire :

$$\alpha|+\rangle_z + \beta|-\rangle_z \quad \text{avec} \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1. \quad (8.67)$$

- Montrer qu'il s'agit d'un état propre de $\mathbf{u} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}$ avec la valeur propre $+\mu_0$ pour un vecteur unitaire $\mathbf{u}$ dont on précisera la direction.
- Alice fournit à Bernard *un* atome d'argent dans un état de moment magnétique *a priori* inconnu du type (8.67). Bernard peut-il déterminer cet état, par des mesures de type Stern et Gerlach ?
- Alice fournit maintenant à Bernard N ($\gg 1$) atomes d'argent, tous préparés dans le même état (8.67). Indiquer une stratégie possible pour que Bernard détermine (de manière approchée) cet état.

2. Mesures répétées; paradoxe de Zénon quantique. Le moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ d'un neutron peut se décrire de la même façon que le moment magnétique d'un atome d'argent dans l'expérience de Stern et Gerlach. Si un neutron est placé dans un champ uniforme $\mathbf{B}$ parallèle à l'axe z , il peut être représenté par un système à deux états en ce qui concerne les mesures de moment magnétique (en oubliant les variables d'espace).

Notons $|+\rangle$ et $|-\rangle$ les états propres de l'observable $\hat{\mu}_z$. Ces états propres correspondent aux deux valeurs propres $+\mu_0$ et $-\mu_0$. L'hamiltonien du système placé dans un champ $\mathbf{B}$ est $\hat{H} = -B\hat{\mu}_z$. On pose $\omega = -2\mu_0 B/\hbar$.

- Rappeler les niveaux d'énergie du système.
- A l'instant $t = 0$ le neutron est préparé dans l'état : $|\psi(0)\rangle = (|+\rangle + |-\rangle)/\sqrt{2}$. Quels résultats peut-on obtenir en mesurant μ_x , avec quelles probabilités ?
- Ecrire l'état $|\psi(T)\rangle$ du moment magnétique à un instant T .
- On mesure μ_x à l'instant T . Quelle est la probabilité de trouver $+\mu_0$?
- On effectue maintenant sur *le même système* une séquence de N mesures successives aux instants $t_p = pT/N$ $p = 1, 2, \dots, N$. Quelle est la probabilité que *toutes* ces mesures donnent le résultat $\mu_x = +\mu_0$?
- Que devient cette probabilité quand $N \rightarrow \infty$? Interpréter ce résultat ; est-il raisonnable physiquement ?

Chapitre 9

Méthodes d'approximation

Toute chose nécessaire est par nature ennuyeuse.

Aristote, Métaphysique IV.5

Le nombre de problèmes exactement solubles en mécanique quantique est, comme en mécanique classique, relativement restreint. Nous en avons vus certains au chapitre 4, et nous rencontrerons au chapitre 11 le cas du mouvement dans un potentiel coulombien. En général, pour résoudre un problème physique, il faut recourir à des méthodes d'approximation. Nous présentons ici deux de ces méthodes, couramment utilisées : la méthode des perturbations et la méthode variationnelle.

1 Méthode des perturbations

1.1 Le problème à résoudre

Considérons le problème aux valeurs propres :

$$\hat{H}|\psi\rangle = W|\psi\rangle \quad (9.1)$$

d'un hamiltonien $\hat{H}$. Nous supposons que $\hat{H}$ peut se mettre sous la forme d'un terme principal $\hat{H}_0$ et d'une perturbation qu'il est commode d'écrire $\lambda\hat{H}_1$, où λ est un paramètre réel :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1 \quad . \quad (9.2)$$

On suppose connue la solution du problème aux valeurs propres de $\hat{H}_0$:

$$\hat{H}_0|n, r\rangle = E_n|n, r\rangle \quad , \quad r = 1, 2, \dots, p_n \quad (9.3)$$

où la dégénérescence de la valeur propre E_n est p_n , et où les p_n états propres orthonormés $|n, r\rangle$ avec $r = 1, 2, \dots, p_n$ engendrent le sous-espace propre $\mathcal{E}_n$. On suppose également que le terme $\lambda\hat{H}_1$ est suffisamment faible pour n'apporter que de petites perturbations au spectre de $\hat{H}_0$.

Exemple. On désire calculer le déplacement des niveaux d'énergie d'un atome d'hydrogène sous l'influence d'un champ électrique externe (effet Stark). En l'absence de champ externe, les énergies de liaison de l'hydrogène sont de l'ordre de quelques électronvolts, les dimensions de l'atome de l'ordre de quelques angströms. Par conséquent, le champ électrique créé par le proton et vu par l'électron est donc de l'ordre de 10^{10} V m^{-1} . Cela est gigantesque par rapport à tout champ statique que l'on peut créer en laboratoire. Le champ statique appliqué sera donc traité comme une perturbation faible du champ coulombien du proton. Le paramètre λ est dans ce cas l'intensité du champ appliqué, mesurée en unité de l'échelle pertinente du problème, c'est-à-dire le champ coulombien typique 10^{10} V m^{-1} .

1.2 Développement des états et des énergies propres

Nous ferons l'hypothèse que les niveaux d'énergie W de $\hat{H}$ varient analytiquement en λ . Si λ est faible, ces niveaux, et les états propres correspondants, sont donc proches de ceux de l'hamiltonien non perturbé $\hat{H}_0$.

La méthode des perturbations consiste à développer $|\psi\rangle$ et W en puissances de λ :

$$|\psi\rangle = |\psi^0\rangle + \lambda |\psi^1\rangle + \lambda^2 |\psi^2\rangle + \dots \quad (9.4)$$

$$W = W^{(0)} + \lambda W^{(1)} + \lambda^2 W^{(2)} + \dots \quad (9.5)$$

et à déterminer les coefficients successifs de ces développements. Reportons pour cela ces développements dans l'équation aux valeurs propres (9.1) :

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) (|\psi^0\rangle + \lambda |\psi^1\rangle + \dots) = \\ (W^{(0)} + \lambda W^{(1)} + \dots) (|\psi^0\rangle + \lambda |\psi^1\rangle + \dots) \end{aligned} \quad (9.6)$$

et identifions chaque puissance de λ :

$$\hat{H}_0 |\psi^0\rangle = W^{(0)} |\psi^0\rangle \quad (9.7)$$

$$\hat{H}_0 |\psi^1\rangle + \hat{H}_1 |\psi^0\rangle = W^{(0)} |\psi^1\rangle + W^{(1)} |\psi^0\rangle \quad (9.8)$$

$$\hat{H}_0 |\psi^2\rangle + \hat{H}_1 |\psi^1\rangle = W^{(0)} |\psi^2\rangle + W^{(1)} |\psi^1\rangle + W^{(2)} |\psi^0\rangle \quad (9.9)$$

$$\dots = \dots$$

Par ailleurs, la condition de normalisation :

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi^0 | \psi^0 \rangle + \lambda (\langle \psi^0 | \psi^1 \rangle + \langle \psi^1 | \psi^0 \rangle) + \dots \quad (9.10)$$

entraîne :

$$\langle \psi^0 | \psi^0 \rangle = 1 \quad (9.11)$$

$$\text{Re} \langle \psi^0 | \psi^1 \rangle = 0 \quad (9.12)$$

$$\dots = 0.$$

Puisque la description du système perturbé se fait dans le même espace de Hilbert que le système non perturbé, chaque terme $|\psi^i\rangle$ peut se développer sur la base propre de $\hat{H}_0$:

$$|\psi^i\rangle = \sum_n \sum_{r=1}^{p_n} \gamma_{n,r}^i |n, r\rangle \quad (9.13)$$

La série d'équations (9.7–9.11) permet de calculer de proche en proche les $|\psi^i\rangle$ et les $W^{(i)}$. On aura donc, en s'arrêtant à un ordre donné, une approximation de la solution.

Notons que l'équation (9.7) implique que $|\psi^0\rangle$ est vecteur propre de $\hat{H}_0$, et que $W^{(0)}$ est une des valeurs propres de H_0 . Par conséquent :

$$W^{(0)} = E_n \quad (9.14)$$

et $|\psi^0\rangle$ un vecteur du sous-espace propre correspondant $\mathcal{E}_n$.

1.3 Perturbations au premier ordre dans le cas non dégénéré

Si le niveau E_n n'est pas dégénéré, nous notons simplement $|n\rangle$ l'état propre correspondant. La solution au premier ordre est alors particulièrement simple. Soient $|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \lambda|\psi_n^1\rangle + \dots$ l'état perturbé et $W_n = W_n^{(0)} + \lambda W_n^{(1)} + \dots$ le niveau d'énergie correspondant. D'après (9.7), on a :

$$|\psi_n^0\rangle = |n\rangle \quad W_n^{(0)} = E_n \quad , \quad (9.15)$$

ce qui traduit la proximité de l'état et de l'énergie perturbés par rapport aux quantités non perturbées. Prenons le produit scalaire à gauche par $\langle n|$ de l'équation (9.8). En tenant compte de (9.15) et du fait que $\langle n|\hat{H}_0 = E_n\langle n|$, on obtient en posant $\Delta E_n^{(1)} = \lambda W_n^{(1)}$:

$$\Delta E_n^{(1)} = \langle n|\lambda\hat{H}_1|n\rangle \quad . \quad (9.16)$$

Au premier ordre, le déplacement $\Delta E_n^{(1)}$ du niveau E_n est égal à la *valeur moyenne* de l'hamiltonien de perturbation dans l'état $|n\rangle$.

1.4 Perturbations au premier ordre dans le cas dégénéré

Supposons que le niveau E_n du hamiltonien $\hat{H}_0$ présente une dégénérescence d'ordre p_n . Notons $|n, r\rangle$, $r = 1, \dots, p_n$ une base orthonormée du sous-espace propre associé. En général, la perturbation $\lambda\hat{H}_1$ lèvera la dégénérescence et le niveau E_n sera clivé en p_n sous-niveaux $E_n + \lambda W_{n,q}^{(1)}$, $q = 1, \dots, p_n$. Nous noterons $|\psi_{n,q}\rangle$ les états propres correspondants, et $|\psi_{n,q}^0\rangle$ désignera l'ordre zéro en λ de chacun de ces états propres. Comme indiqué à la fin du paragraphe § 1.2, chaque $|\psi_{n,q}^0\rangle$ appartient au sous-espace $\mathcal{E}_n$. Notons qu'il n'y a aucune raison pour que les $|\psi_{n,q}^0\rangle$ coïncident avec les vecteurs de

base $|n, r\rangle$, puisque ces derniers ont été choisis de manière arbitraire. Autrement dit, nous avons en général :

$$|\psi_{n,q}^0\rangle = \sum_{r=1}^{p_n} C_{q,r} |n, r\rangle \quad (9.17)$$

et nous voulons déterminer les coefficients $C_{q,r}$.

Multipliant (9.8) à gauche par $\langle n, r' |$, nous obtenons :

$$\sum_{r=1}^{p_n} \langle n, r' | \lambda \hat{H}_1 | n, r \rangle C_{q,r} = \lambda W_{n,q}^{(1)} C_{q,r'} \quad . \quad (9.18)$$

Pour chaque valeur de q , nous reconnaissons un problème aux valeurs propres pour la matrice $p_n \times p_n$ dont les éléments sont donnés par $\langle n, r' | \lambda \hat{H}_1 | n, r \rangle$. Les p_n déplacements au premier ordre $\Delta E_{n,q}^{(1)} = \lambda W_{n,q}^{(1)}$ du niveau E_n sont les solutions de l'équation séculaire¹ :

$$\begin{vmatrix} \langle n, 1 | \lambda \hat{H}_1 | n, 1 \rangle - \Delta E & \dots & \langle n, 1 | \lambda \hat{H}_1 | n, p_n \rangle \\ \vdots & \langle n, r | \lambda \hat{H}_1 | n, r \rangle - \Delta E & \vdots \\ \langle n, p_n | \lambda \hat{H}_1 | n, 1 \rangle & \dots & \langle n, p_n | \lambda \hat{H}_1 | n, p_n \rangle - \Delta E \end{vmatrix} = 0 \quad .$$

On obtient également les $C_{q,r}$, et donc les états propres (à l'ordre 0 en λ) correspondant à ces valeurs propres.

En résumé : dans tous les cas (dégénéré ou non), le déplacement au premier ordre d'un niveau d'énergie E_n s'obtient en **diagonalisant la restriction de l'hamiltonien de perturbation au sous-espace propre correspondant**.

1.5 États propres à l'ordre 1 des perturbations

Considérons le cas non dégénéré. En utilisant (9.8) et en prenant le produit scalaire par l'état propre $|k\rangle$ pour $k \neq n$, nous obtenons :

$$(E_n - E_k) \langle k | \psi_n^1 \rangle = \langle k | \hat{H}_1 | n \rangle \quad .$$

Par conséquent, nous pouvons écrire $|\psi_n^1\rangle$ sous la forme :

$$|\psi_n^1\rangle = |n\rangle \langle n | \psi_n^1 \rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle k | \hat{H}_1 | n \rangle}{E_n - E_k} |k\rangle \quad . \quad (9.19)$$

L'équation (9.11) implique $\text{Re}(\langle n | \psi_n^1 \rangle) = 0$. En faisant le changement de phase $|\psi_n\rangle \rightarrow e^{i\lambda\alpha} |\psi_n\rangle$ dans (9.4), nous pouvons choisir α tel que $\text{Im}(\langle n | \psi_n^1 \rangle) = 0$

¹La méthode des perturbations a été introduite en mécanique céleste par Laplace et Lagrange. Le but initial était de calculer les perturbations apportées au mouvement d'une planète autour du soleil (terme dominant) par la présence d'autres planètes (terme perturbateur). Poisson et Cauchy montrèrent qu'il s'agissait d'un problème aux valeurs propres (matrice 6×6 jusqu'à Saturne, 8×8 jusqu'à Neptune).

sans perte de généralité. La perturbation au premier ordre $|\psi_n^1\rangle$ au vecteur d'état est donc complètement déterminée par :

$$|\psi_n^1\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle k | \hat{H}_1 | n \rangle}{E_n - E_k} |k\rangle . \quad (9.20)$$

1.6 Perturbation des niveaux d'énergie au deuxième ordre

Considérons ici encore le cas non dégénéré. En utilisant le résultat qui précède pour le vecteur d'état au premier ordre, et en prenant le produit scalaire de (9.9) avec l'état $|n\rangle$, nous obtenons la correction des niveaux d'énergie au deuxième ordre en λ :

$$\Delta E_n^{(2)} = \lambda^2 W_n^{(2)} = \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k | \hat{H}_1 | n \rangle|^2}{E_n - E_k} . \quad (9.21)$$

1.7 Exemples

Potentiel harmonique de raideur modifiée. Considérons un oscillateur harmonique perturbé par un potentiel lui-même harmonique. Nous prenons donc $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$ avec :

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2 \quad \lambda \hat{H}_1 = \frac{\lambda}{2} m \omega^2 \hat{x}^2 . \quad (9.22)$$

Les niveaux d'énergie de $\hat{H}_0$ sont connus : $E_n = (n + 1/2) \hbar \omega$. Puisque l'hamiltonien $\hat{H}$ correspond aussi à un oscillateur harmonique, nous connaissons également ses niveaux d'énergie pourvu que $\lambda > -1$:

$$W_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \sqrt{1 + \lambda} . \quad (9.23)$$

La théorie des perturbations donne au premier ordre (cf. (9.16)) :

$$\Delta E_n^{(1)} = \langle n | \frac{\lambda}{2} m \omega^2 \hat{x}^2 | n \rangle . \quad (9.24)$$

Ce déplacement d'énergie se calcule aisément en utilisant l'expression de $\hat{x}$ en termes d'opérateurs création et annihilation :

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad (9.25)$$

et nous obtenons :

$$\Delta E_n^{(1)} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \frac{\lambda}{2} . \quad (9.26)$$

Ce résultat coïncide bien avec le premier ordre du développement en puissances de λ du résultat exact (9.23).

Potentiel anharmonique. Considérons maintenant un potentiel harmonique perturbé par un potentiel quartique :

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \quad , \quad \lambda\hat{H}_1 = \lambda\frac{m^2\omega^3}{\hbar}\hat{x}^4 \quad . \quad (9.27)$$

où λ est un paramètre réel sans dimension. En utilisant de nouveau l'expression de $\hat{x}$ en termes d'opérateurs création et annihilation, on trouve que le déplacement du niveau d'énergie $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ s'écrit au premier ordre :

$$\Delta E_n^{(1)} = \lambda \frac{m^2\omega^3}{\hbar} \langle n|\hat{x}^4|n\rangle = \frac{3\lambda}{4} \hbar\omega (2n^2 + 2n + 1) \quad . \quad (9.28)$$

1.8 Remarques sur la convergence de la théorie des perturbations

En faisant les développements (9.4) et (9.5), nous avons supposé explicitement que la solution était développable en série entière en λ , donc analytique au voisinage de $\lambda = 0$, et que cette série convergerait pour λ suffisamment petit.

Dans le premier exemple donné ci-dessus, correspondant à un oscillateur harmonique de raideur modifiée, le résultat exact est connu : $W_n = (n + 1/2)\hbar\omega\sqrt{1+\lambda}$. On voit que la série converge pour $-1 < \lambda \leq 1$, ce qui se comprend fort bien physiquement. Pour $\lambda < -1$, le potentiel $m\omega^2(1+\lambda)x^2/2$ est répulsif et il n'y a pas d'états liés. Pour $\lambda > 1$, c'est le terme $m\omega^2x^2/2$ qui est « petit » comparé à $\lambda m\omega^2x^2/2$, et c'est lui qui doit être traité comme une perturbation.

Le cas de l'oscillateur anharmonique (notre deuxième exemple) est quelque peu pathologique en ce sens qu'on démontre que le développement en puissances de λ ne converge jamais ! Cependant, le résultat (9.28) constitue une bonne approximation de la valeur exacte tant que le terme correctif est petit devant le terme principal $(n + 1/2)\hbar\omega$. Pour une valeur donnée de λ (petite devant 1), ceci ne peut se produire que pour des n inférieurs à une certaine valeur $n_{\max}(\lambda)$ puisque le terme correctif croît comme n^2 . On comprend ce résultat physiquement car :

- Le terme λx^4 n'est faible que si l'extension de la fonction d'onde est suffisamment petite ; il l'emporte dès que $\langle x^2 \rangle$ est grand.
- Pour $\lambda \geq 0$, le potentiel $m\omega^2x^2/2 + \lambda x^4$ comporte des états liés, mais si λ est négatif, aussi petit soit-il, la force devient *répulsive* pour x suffisamment grand : l'hamiltonien n'est pas borné inférieurement et il n'y a pas d'états liés. Par conséquent, au passage par $\lambda = 0$, la nature physique du problème change complètement et cela se manifeste dans les propriétés mathématiques du développement en λ . Il y a une singularité de la solution en $\lambda = 0$ et le développement en puissances de λ au voisinage de l'origine a un rayon de convergence nul.

Un exemple, bien connu en mathématiques, de série qui ne converge pas mais dont les premiers termes donnent une excellente approximation est la

formule de Stirling, approximant la fonction Gamma d'Euler :

$$\Gamma(x) = \sqrt{\frac{2\pi}{x}} \left(\frac{x}{e}\right)^x \left(1 + \frac{1}{12x} + \frac{1}{288x^2} + \dots\right) \quad .$$

C'est une *série asymptotique*, fréquemment utilisée en calcul numérique bien que non convergente.

2 La méthode variationnelle

Nous décrivons brièvement la méthode variationnelle qui est très commode pour calculer des approximations aux niveaux d'énergie d'un système (principalement le niveau fondamental) et qui est fréquemment utilisée en chimie.

2.1 Le niveau fondamental

Le premier intérêt de la méthode variationnelle est de fournir une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental d'un système quantique. Cela résulte du théorème :

Soit $|\psi\rangle$ un état normé quelconque ; la valeur moyenne de l'énergie dans cet état est supérieure ou égale à l'énergie E_0 du niveau fondamental :

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle \geq E_0 \quad \text{pour tout } |\psi\rangle \quad . \quad (9.29)$$

Pour démontrer ce résultat, développons $|\psi\rangle$ sur une base propre de $\hat{H}$:

$$|\psi\rangle = \sum_n C_n |n\rangle, \quad \sum_n C_n C_n^* = 1,$$

avec $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$ et, par définition, $E_0 \leq E_n$. Calculons $\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle - E_0$:

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle - E_0 = \sum_n E_n C_n C_n^* - E_0 \sum_n C_n C_n^* = \sum_n (E_n - E_0) |C_n|^2 \geq 0,$$

ce qui prouve (9.29). Une formulation équivalente consiste à remarquer que si le spectre d'un opérateur est borné inférieurement, la valeur moyenne de cet opérateur est nécessairement plus grande que la borne inférieure du spectre.

En pratique, ce résultat est utilisé de la manière suivante. On choisit un état $|\psi\rangle$ dépendant d'un certain nombre de paramètres et on calcule $\langle E \rangle$ dans cet état. La valeur minimale trouvée en faisant varier les paramètres fournit une approximation pour l'énergie du fondamental, qui est de plus une borne supérieure de cette énergie.

Exemple. Considérons l'oscillateur harmonique $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + m\omega^2\hat{x}^2/2$ et prenons comme fonction d'onde d'essai normée :

$$\psi_a(x) = \sqrt{\frac{2a^3}{\pi}} \frac{1}{x^2 + a^2} \quad .$$

Il y a dans ce cas un seul paramètre variationnel et nous obtenons :

$$E(a) = \langle \psi_a | \hat{H} | \psi_a \rangle = \int \psi_a(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) \psi_a(x) dx \quad .$$

Calculons $E(a)$ en utilisant :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{x^2 + a^2} = \frac{\pi}{a}$$

et de ses dérivées par rapport à a . Nous trouvons alors :

$$E(a) = \frac{\hbar^2}{4ma^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 a^2$$

qui est minimum pour $a^2 = \hbar / (m \omega \sqrt{2})$, d'où :

$$E_{\min} = \frac{\hbar \omega}{\sqrt{2}} \quad .$$

Cela fournit un majorant du résultat exact $\hbar \omega / 2$. La différence entre le résultat exact et la valeur trouvée par la méthode variationnelle pourrait être réduite en choisissant des fonctions d'essai plus élaborées, dépendant de plusieurs paramètres variationnels. Si nous avions choisi les gaussiennes comme ensemble de fonctions d'essai, nous aurions bien entendu obtenu le résultat exact, puisque l'état fondamental de $\hat{H}$ aurait été un élément de cet ensemble.

2.2 Autres niveaux

On peut généraliser cette méthode au calcul d'approximations à d'autres niveaux d'énergie grâce au théorème suivant :

La fonctionnelle

$$|\psi\rangle \longrightarrow E_\psi = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

est stationnaire en $|\psi\rangle$ si et seulement si $|\psi\rangle$ est état propre de $\hat{H}$.

Pour montrer ce résultat, faisons subir à $|\psi\rangle$ une petite variation $|\delta\psi\rangle$, c'est-à-dire $|\psi\rangle \rightarrow |\psi\rangle + |\delta\psi\rangle$. Nous trouvons en développant la formule ci-dessus au premier ordre :

$$\langle \psi | \psi \rangle \delta E_\psi = \langle \delta\psi | (\hat{H} - E_\psi) | \psi \rangle + \langle \psi | (\hat{H} - E_\psi) | \delta\psi \rangle \quad .$$

Si $|\psi\rangle$ est état propre de $\hat{H}$ avec la valeur propre E , alors $E_\psi = E$ et $(\hat{H} - E_\psi)|\psi\rangle = 0$. Par conséquent, $\delta E_\psi = 0$ quelle que soit la variation infinitésimale $|\delta\psi\rangle$.

Réciproquement, si $\delta E_\psi = 0$ quelle que soit la variation $|\delta\psi\rangle$, on doit avoir :

$$\langle \delta\psi | (\hat{H} - E_\psi) | \psi \rangle + \langle \psi | (\hat{H} - E_\psi) | \delta\psi \rangle = 0 \quad .$$

Cela doit se passer en particulier si l'on fait le choix :

$$|\delta\psi\rangle = \eta(\hat{H} - E_\psi)|\psi\rangle ,$$

où η est un nombre réel infinitésimal. On en déduit : $\langle\psi|(\hat{H} - E_\psi)^2|\psi\rangle = 0$. La norme du vecteur $(\hat{H} - E_\psi)|\psi\rangle$ est donc nulle, soit $(\hat{H} - E_\psi)|\psi\rangle = 0$. Cela signifie que $|\psi\rangle$ est état propre de $\hat{H}$ avec valeur propre E_ψ .

En pratique, ce résultats s'utilise de la manière suivante. On choisit un ensemble de fonctions d'onde (ou de vecteurs d'état) dépendant de paramètres que nous désignerons collectivement par α . On calcule la valeur moyenne de l'énergie $E(\alpha)$ pour ces fonctions d'onde. Tous les extrema de $E(\alpha)$ par rapport aux variations de α seront des approximations à des niveaux d'énergie. Bien entendu, ces extrema ne seront pas en général les solutions exactes, car le choix des fonctions d'ondes d'essai ne couvrira pas tout l'espace de Hilbert.

2.3 Exemples d'application de la méthode variationnelle

Calculs de niveaux d'énergie. Considérons une particule de masse m en mouvement dans un potentiel à trois dimensions $V(r) \propto r^\beta$. Nous choisissons des fonctions d'essai gaussiennes normalisées :

$$\psi_a(\mathbf{r}) = (a/\pi)^{3/4} \exp(-ar^2/2) . \quad (9.30)$$

Dans cet état, on trouve :

$$\langle p^2 \rangle = \frac{3}{2} a \hbar^2 \quad \langle r^\beta \rangle = a^{-\beta/2} \frac{\Gamma(3/2 + \beta/2)}{\Gamma(3/2)} .$$

Cela permet de donner une borne supérieure de l'état fondamental pour :

- le potentiel harmonique ($\beta = 2$) pour lequel on retrouve le résultat exact ;
- le potentiel coulombien $V(r) = -e^2/r$; on trouve :

$$E_0 = -\frac{4}{3\pi} \frac{me^4}{\hbar^2} \quad \text{à comparer avec le résultat exact} \quad -\frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2} ;$$

- le potentiel linéaire $V(r) = gr$; on trouve

$$E_0 = \left(\frac{81}{2\pi}\right)^{1/3} \left(\frac{\hbar^2 g^2}{2m}\right)^{1/3} \simeq 2,345 \left(\frac{\hbar^2 g^2}{2m}\right)^{1/3}$$

à comparer au coefficient 2,338 du résultat exact.

Lien avec la théorie des perturbations. *Le premier ordre des perturbations est une borne supérieure pour l'énergie du fondamental.*

En effet, au premier ordre des perturbations, l'énergie du fondamental est :

$$W_0 = \langle\psi_0|(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1)|\psi_0\rangle$$

où $|\psi_0\rangle$ est l'état fondamental de H_0 . En vertu du théorème (9.29), W_0 est un majorant du niveau fondamental de $H_0 + \lambda H_1$.

Relations d'incertitude. En utilisant l'inégalité (9.29) pour des systèmes dont l'état fondamental est connu, on peut montrer des relations d'incertitude reliant $\langle p^2 \rangle$ et $\langle r^\alpha \rangle$, où α est un exposant donné.

1. **La relation d'incertitude $\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle$.** Considérons un oscillateur harmonique à une dimension, dont le niveau fondamental est $\hbar\omega/2$. Quel que soit l'état $|\psi\rangle$, on aura donc :

$$\frac{\langle p^2 \rangle}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \langle x^2 \rangle \geq \frac{\hbar\omega}{2} \quad \Rightarrow \quad \langle p^2 \rangle + m^2\omega^2 \langle x^2 \rangle - \hbar m\omega \geq 0 \quad .$$

On reconnaît un trinôme du second degré en $m\omega$. La condition nécessaire et suffisante pour que ce trinôme soit positif quel que soit $m\omega$ s'écrit :

$$\langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad . \quad (9.31)$$

À trois dimensions, en notant $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, on obtient de même :

$$\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{9\hbar^2}{4} \quad . \quad (9.32)$$

2. **La relation d'incertitude $\langle 1/r \rangle \langle p^2 \rangle$.** L'hamiltonien de l'atome d'hydrogène est $H = \hat{p}^2/2m - e^2/\hat{r}$ et l'énergie de son niveau fondamental s'écrit $E_0 = -me^4/(2\hbar^2)$ (voir chapitre 11). On a donc pour tout $|\psi\rangle$:

$$\frac{\langle p^2 \rangle}{2m} - e^2 \langle \frac{1}{r} \rangle \geq -\frac{me^4}{2\hbar^2} \quad .$$

On trouve de nouveau une inégalité pour un trinôme du second degré, en l'occurrence dans la variable me^2 . On en déduit :

$$\langle p^2 \rangle \geq \hbar^2 \langle \frac{1}{r} \rangle^2 \quad . \quad (9.33)$$

Exercices

1. Oscillateur harmonique perturbé. En utilisant les résultats (9.19) et (9.21), calculer le déplacement d'énergie au deuxième ordre en λ de l'oscillateur harmonique perturbé (9.22) :

$$W_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \left(1 + \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda^2}{8} + \dots\right) \quad (9.34)$$

et comparer avec le développement en puissances de λ du résultat exact (9.23).

2. Comparaison du niveau fondamental de deux potentiels. Considérons deux potentiels $V_1(\mathbf{r})$ et $V_2(\mathbf{r})$ tels que $V_1(\mathbf{r}) < V_2(\mathbf{r})$ en tout point $\mathbf{r}$. Montrer que l'énergie de l'état fondamental d'une particule en mouvement dans le potentiel V_1 est toujours plus basse que l'énergie de l'état fondamental de la particule en mouvement dans V_2 .

3. Existence d'un état lié dans un puits de potentiel. Considérons une particule en mouvement à une dimension dans un potentiel $V(x)$ qui tend vers zéro en $\pm\infty$ et qui est tel que $V(x) \leq 0$ pour tout x . Montrer qu'il y a toujours au moins un état lié pour ce mouvement. Ce résultat reste-t-il valable à trois dimensions ?

4. Inégalités de Heisenberg généralisées. On considère l'hamiltonien $\hat{H} = p^2/2m + gr^\alpha$ où g et α ont le même signe et où $\alpha > -2$. Les niveaux d'énergie E_n de $\hat{H}$ se déduisent des valeurs propres ε_n de l'opérateur $(-\Delta_\rho + \eta\rho^\alpha)$ (où ρ est une variable sans dimension et où $\eta = |\alpha|/\alpha$) par la loi d'échelle :

$$E_n = \varepsilon_n |g|^{2/(\alpha+2)} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^{\alpha/(\alpha+2)}$$

comme on peut le vérifier directement grâce au changement de variable $r = \rho \left(\hbar^2/(2m|g|) \right)^{1/(\alpha+2)}$.

En utilisant la méthode variationnelle, montrer la relation :

$$\langle p^2 \rangle \langle r^\alpha \rangle^{2/\alpha} \geq \kappa \hbar^2 \quad \text{avec} \quad \kappa = |\alpha| 2^{2/\alpha} \left(\frac{|\varepsilon_0|}{\alpha+2} \right)^{(\alpha+2)/\alpha},$$

où ε_0 est la plus petite valeur propre de l'opérateur $-\Delta_\rho + \eta\rho^\alpha$.

Chapitre 10

Le moment cinétique

Ça tourne, les enfants, ça tourne !

Boris Vian, Arthur

Le moment cinétique joue un rôle important en physique. C'est une constante du mouvement pour les problèmes invariants par rotation. Il tient également une place essentielle dans l'interprétation de nombreux phénomènes physiques comme le magnétisme, classiquement conçu comme émanant de charges en mouvement. Or, le ferromagnétisme, par exemple, ne peut pas être interprété à partir de concepts classiques : il provient du moment magnétique propre des électrons, lié à leur spin, moment cinétique intrinsèque, dont l'origine et la description sont purement quantiques.

Partant de la définition classique du moment cinétique orbital $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, nous écrirons d'abord les relations de commutation auxquelles obéit l'observable $\hat{\mathbf{L}}$. Ces relations servent de définition générale de *toute* observable de moment cinétique $\hat{\mathbf{J}}$, y compris lorsqu'il n'existe pas d'analogue classique. Nous étudierons donc la structure générale des états propres et valeurs propres de telles observables.

Nous reviendrons ensuite sur le moment cinétique orbital dans le formalisme des fonctions d'onde pour trouver la forme de ses fonctions propres, les harmoniques sphériques. Cela constituera un outil important pour traiter le problème de l'atome d'hydrogène au chapitre suivant.

La relation fondamentale de proportionnalité entre le moment cinétique et le moment magnétique d'un système permet de vérifier expérimentalement la quantification du moment cinétique. Nous retrouverons des résultats expérimentaux que nous avons pu analyser au chapitre 8 de manière phénoménologique sur l'expérience de Stern et Gerlach. Le fondement de cette analyse apparaîtra plus général. Nous verrons comment l'expérience montre qu'il existe dans la nature des moments cinétiques qui ne sont pas des moments cinétiques orbitaux, mais des moments cinétiques propres de particules, ou spins. Le formalisme du spin 1/2 de l'électron et la description complète de cette particule, compte tenu du degré de liberté interne que constitue le spin, seront traités au chapitre 12.

1 Relations de commutation

En mécanique classique, le moment cinétique $\mathbf{L}$ par rapport à l'origine d'une particule d'impulsion $\mathbf{p}$ située en $\mathbf{r}$, est :

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} . \quad (10.1)$$

Notre point de départ sera donc de poser, selon le principe de correspondance, que l'observable moment cinétique orbital est :

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} . \quad (10.2)$$

Les trois composantes $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ de cette observable vectorielle ne commutent pas. On trouve par un calcul simple :

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z , \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x , \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y , \quad (10.3)$$

qu'on résume sous la forme :

$$\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} = i\hbar \hat{\mathbf{L}} . \quad (10.4)$$

Le moment cinétique par rapport à un point arbitraire $\mathbf{r}_0$ est $\mathbf{L} = (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \times \mathbf{p}$. On vérifiera que cette observable satisfait également les relations de commutation (10.3).

Considérons maintenant un système de N particules d'opérateurs positions et impulsions $\hat{\mathbf{r}}_i$, $\hat{\mathbf{p}}_i$, $i = 1, \dots, N$. L'opérateur moment cinétique total s'écrit :

$$\hat{\mathbf{L}}^{(\text{tot})} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{L}}_i = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{r}}_i \times \hat{\mathbf{p}}_i .$$

On vérifie immédiatement que $\hat{\mathbf{L}}^{(\text{tot})}$ satisfait les trois relations de commutation (10.3), puisqu'un opérateur $\hat{\mathbf{L}}_i$ commute avec tous les autres $\hat{\mathbf{L}}_j$. Nous allons donc prendre comme définition d'une observable vectorielle de moment cinétique $\hat{\mathbf{J}}$ la relation fondamentale entre ses composantes, directement inspirée de (10.4) :

$$\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} = i\hbar \hat{\mathbf{J}} . \quad (10.5)$$

2 Valeurs propres d'une observable de moment cinétique

La relation de commutation (10.5) définit une observable de moment cinétique. En théorie des groupes, elle constitue l'algèbre de Lie du groupe de rotations (noter qu'en définissant l'observable sans dimension $\hat{\mathbf{K}} = \hat{\mathbf{J}}/\hbar$, on obtient $[\hat{K}_x, \hat{K}_y] = i\hat{K}_z$, dans laquelle $\hbar$ n'intervient plus). La quantification des moments cinétiques avait d'ailleurs été obtenue dès 1914 par Élie Cartan dans son étude des groupes de Lie, bien avant le développement de la théorie quantique.

2.1 Observables $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$; états de base $|j, m\rangle$

L'observable $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$, qui est associée au carré du moment cinétique, commute avec chacune des composantes de l'observable $\hat{\mathbf{J}}$:

$$[\hat{J}^2, \hat{\mathbf{J}}] = 0 \quad . \quad (10.6)$$

En effet, en prenant par exemple la composante $\hat{J}_x$, nous avons :

$$[\hat{J}_x, \hat{J}^2] = [\hat{J}_x, \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2] = i\hbar (\hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_y) - i\hbar (\hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_y) = 0 \quad .$$

À partir des trois opérateurs $\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$ et $\hat{J}_z$ et des seules fonctions de ces trois opérateurs, on peut former un ECOC constitué du carré $\hat{J}^2$ et de l'une des composantes de $\hat{\mathbf{J}}$. On choisit traditionnellement l'ECOC $\{\hat{J}^2, \hat{J}_z\}$. Les états propres communs à ces deux opérateurs sont notés $|j, m\rangle$. Par définition, les nombres quantiques sans dimension j et m repèrent les valeurs propres de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$, qui s'écrivent respectivement $j(j+1)\hbar^2$ et $m\hbar$. Autrement dit, on pose :

$$\hat{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle \quad , \quad (10.7)$$

$$\hat{J}_z |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle \quad . \quad (10.8)$$

On peut toujours prendre $j \geq 0$; en effet, les valeurs propres de $\hat{J}^2$ sont positives car $\langle \psi | \hat{J}^2 | \psi \rangle \geq 0$ pour tout $|\psi\rangle$, et un nombre réel positif peut toujours s'écrire $j(j+1)$, où j est également positif. Pour le moment, il n'y a aucune autre restriction sur les valeurs possibles de j et m . On supposera que ces états propres sont orthonormés :

$$\langle j, m | j', m' \rangle = \delta_{j,j'} \delta_{m,m'} \quad .$$

Puisque $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ forment un ECOC, le vecteur $|j, m\rangle$ est unique pour j et m donnés.

Remarque : Certains systèmes sont tels que les seules observables sont les observables de moment cinétique et les fonctions de ces trois observables ; C'est le cas du mouvement libre d'une particule sur une sphère. Cependant, en toute généralité, un système aura d'autres degrés de liberté. La terminologie « ECOC » employée ci-dessus est alors abusive : un véritable ECOC du système fera intervenir d'autres observables $\hat{A}$, $\hat{B}$, etc. et la base correspondante dépendra d'autres nombres quantiques $|\alpha, \beta, \dots, j, m\rangle$. Heureusement, l'existence de ces autres nombres quantiques n'affecte pas la diagonalisation de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ qui seule nous intéresse ici. Une fois cette diagonalisation effectuée, il nous incombera, pour un système donné, de diagonaliser les autres observables de l'ECOC. Par exemple, dans l'étude de l'atome d'hydrogène au chapitre suivant, l'ECOC utilisé sera constitué de l'hamiltonien $\hat{H}$, de $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$, $\hat{\mathbf{L}}$ étant le moment cinétique orbital. Dans ce cas, l'écriture complète de (10.7, 10.8) est immédiate. Supposons par exemple que $\{\hat{A}, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ forment un

véritable ECOC pour un système donné ; la base propre commune $|\alpha, j, m\rangle$ est unique et l'on a :

$$\begin{aligned}\hat{A}|\alpha, j, m\rangle &= a_\alpha |\alpha, j, m\rangle \\ \hat{J}^2|\alpha, j, m\rangle &= j(j+1)\hbar^2 |\alpha, j, m\rangle \\ \hat{J}_z|\alpha, j, m\rangle &= m\hbar |\alpha, j, m\rangle \\ \langle\alpha, j, m|\alpha', j', m'\rangle &= \delta_{\alpha, \alpha'} \delta_{j, j'} \delta_{m, m'} \quad .\end{aligned}$$

On pourra vérifier que les arguments ci-dessous se développent de façon identique, l'écriture étant cependant alourdie par la présence de l'indice α qui ne joue aucun rôle.

La signification physique du choix de l'ECOC $\{\hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ et des nombres quantiques (10.7) correspond aux questions suivantes :

1. Quelles sont les valeurs possibles du résultat de mesure du carré d'un moment cinétique ?
2. Le carré du moment cinétique étant fixé, quels sont les résultats possibles de la mesure de la projection de ce moment cinétique sur un axe donné, l'axe z en l'occurrence ?

La méthode que nous allons suivre pour déterminer les nombres quantiques j et m est semblable à la technique de résolution algébrique de l'oscillateur harmonique développée au chapitre 7.

2.2 Les opérateurs $\hat{J}_\pm$

Introduisons les deux opérateurs $\hat{J}_+$ et $\hat{J}_-$:

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y \quad , \quad \hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y \quad , \quad (10.9)$$

qui sont conjugués hermitiques l'un de l'autre : $\hat{J}_+^\dagger = \hat{J}_-$, $\hat{J}_-^\dagger = \hat{J}_+$. Puisque les $\hat{J}_\pm$ sont des combinaisons linéaires de $\hat{J}_x$ et $\hat{J}_y$ qui commutent avec $\hat{J}^2$, ces opérateurs commutent eux-mêmes avec $\hat{J}^2$:

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = 0 \quad . \quad (10.10)$$

En revanche, $\hat{J}_\pm$ ne commute pas avec $\hat{J}_z$. En utilisant les relations (10.5), on trouve :

$$\begin{aligned}[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] &= [\hat{J}_z, \hat{J}_x] \pm i[\hat{J}_z, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_y \pm i(-i\hbar\hat{J}_x) \\ &= \pm\hbar\hat{J}_\pm \quad .\end{aligned} \quad (10.11)$$

2.3 Action de $\hat{J}_\pm$ sur les états $|j, m\rangle$

Considérons un état donné $|j, m\rangle$ et les deux vecteurs $\hat{J}_\pm|j, m\rangle$. En utilisant les définitions (10.7,10.8) et les relations de commutation que nous venons d'obtenir, nous trouvons :

$$\hat{J}^2\hat{J}_\pm|j, m\rangle = \hat{J}_\pm\hat{J}^2|j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2\hat{J}_\pm|j, m\rangle \quad (10.12)$$

$$\hat{J}_z\hat{J}_\pm|j, m\rangle = (\hat{J}_\pm\hat{J}_z \pm \hbar\hat{J}_\pm)|j, m\rangle = (m \pm 1)\hbar\hat{J}_\pm|j, m\rangle \quad . \quad (10.13)$$

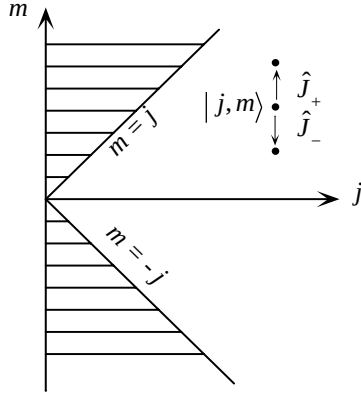


FIG. 10.1: Représentation géométrique de l'action des opérateurs $\hat{J}_{\pm}$ sur les kets $|j, m\rangle$. Les zones hachurées, correspondant à $|m| > j$, sont interdites.

De ces deux relations nous déduisons :

Le vecteur $\hat{J}_+|j, m\rangle$ est un vecteur propre de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$, associé aux valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $(m+1)\hbar$. Sinon, il est égal au vecteur nul.

Le vecteur $\hat{J}_-|j, m\rangle$ est un vecteur propre de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$, associé aux valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $(m-1)\hbar$. Sinon, il est égal au vecteur nul.

Autrement dit, partant d'un vecteur $|j, m\rangle$, l'action répétée des opérateurs $\hat{J}_+$ et $\hat{J}_-$ permet d'engendrer toute une série de vecteurs du même sous-espace propre de $\hat{J}^2$, correspondant à des valeurs propres de $\hat{J}_z$ qui diffèrent de m par des valeurs entières positives ou négatives (figure 10.1). Cependant, on s'attend à ces vecteurs ne soient pas en nombre illimité : en effet, la projection $m\hbar$ du moment cinétique sur un axe donné ne devrait pas dépasser le module $\sqrt{j(j+1)}\hbar$ du moment cinétique. Pour être plus quantitatif, calculons le carré de la norme du vecteur $\hat{J}_{\pm}|j, m\rangle$:

$$\|\hat{J}_{\pm}|j, m\rangle\|^2 = \langle j, m|\hat{J}_{\pm}^{\dagger}\hat{J}_{\pm}|j, m\rangle = \langle j, m|\hat{J}_{\mp}\hat{J}_{\pm}|j, m\rangle .$$

En utilisant :

$$\hat{J}_{\mp}\hat{J}_{\pm} = (\hat{J}_x \mp i\hat{J}_y)(\hat{J}_x \pm i\hat{J}_y) = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 \pm i[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 \mp \hbar\hat{J}_z ,$$

nous obtenons :

$$\|\hat{J}_{\pm}|j, m\rangle\|^2 = j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 \mp m\hbar^2 = (j(j+1) - m(m \pm 1))\hbar^2 . \quad (10.14)$$

Pour que ces deux quantités soient positives, nous devons avoir :

$$-j \leq m \leq j . \quad (10.15)$$

Cette inégalité relie la projection du moment cinétique sur l'axe z et son module. La région interdite $|m| > j$ du plan j, m correspond aux régions hachurées sur la figure 10.1.

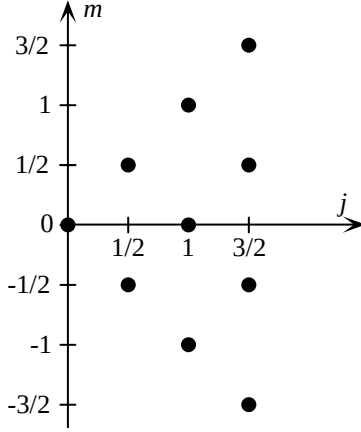


FIG. 10.2: Valeurs autorisées pour les couples (j, m) pour une observable de moment cinétique quelconque.

2.4 Quantification de j et de m

Nous pouvons maintenant prouver le résultat principal de cette section, c'est-à-dire la quantification de j et de m . Pour cela, partons d'un état propre $|j, m\rangle$ de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$. En appliquant de manière répétée $\hat{J}_+$ sur cet état, nous engendrons une série de vecteurs propres de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ proportionnels à $|j, m+1\rangle$, $|j, m+2\rangle$, $\dots$. Cependant, grâce à l'inégalité (10.15), nous savons que cette série ne peut pas être infinie. Considérons la valeur maximale $m_{\max}$ qui peut être atteinte : par définition $\hat{J}_+|j, m_{\max}\rangle$ n'est pas un état propre de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$. Par conséquent, il est égal au vecteur nul et sa norme est nulle. En combinant (10.14) et (10.15), on constate que ceci n'est possible que si $m_{\max} = j$. Nous arrivons donc à un premier résultat important : il existe un entier N tel que

$$m + N = j$$

Autrement dit, la différence entre les deux nombres réels j et m est toujours un nombre entier.

Considérons maintenant l'état $|j, m_{\max} = j\rangle$ et appliquons lui de manière répétée l'opérateur $\hat{J}_-$. Nous engendrons de cette façon une seconde série de vecteurs propres de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$, proportionnels à $|j, j-1\rangle$, $|j, j-2\rangle$, $\dots$. De nouveau, en raison de l'inégalité (10.15), cette série ne peut pas être infinie et il existe une valeur minimale $m_{\min}$ au delà de laquelle on ne peut pas aller. Par conséquent le vecteur $\hat{J}_-|j, m_{\min}\rangle$ n'est pas un vecteur propre de $\hat{J}^2$ and $\hat{J}_z$, et il est donc égal au vecteur nul. Sa norme est nulle, ce qui entraîne, en vertu de (10.14) et (10.15) : $m_{\min} = -j$. Par conséquent, il existe un entier N' tel que

$$j - N' = -j \quad .$$

En conclusion, les valeurs propres du carré du moment cinétique (10.7) sont telles que j est entier ou demi-entier :

$$j = N'/2 \quad . \quad (10.16)$$

Résumé :

Si $\hat{\mathbf{J}}$ est une observable telle que $\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} = i\hbar\hat{\mathbf{J}}$, les valeurs propres de l'observable $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$ sont de la forme $j(j+1)\hbar^2$, j étant entier ou demi-entier, positif ou nul. Les valeurs propres de l'observable $\hat{J}_z$ sont de la forme $m\hbar$, m étant entier ou demi-entier (figure 10.2).

Pour un système dans un état propre de $\hat{J}^2$ correspondant à la valeur j , les seules valeurs possibles de m sont les $2j+1$ nombres :

$$m = -j, -j+1, \dots, j-1, j \quad .$$

Remarque : nous avons déjà signalé que pour $m \leq j-1$ (resp. $m \geq -j+1$), le vecteur $\hat{J}_+|j, m\rangle$ (resp. $\hat{J}_-|j, m\rangle$) est proportionnel à $|j, m+1\rangle$ (resp. $|j, m-1\rangle$). Dans tout ce qui suit, nous choisirons les phases des vecteurs $|j, m\rangle$ de sorte que (10.14) s'écrive :

$$\hat{J}_\pm|j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \hbar |j, m \pm 1\rangle . \quad (10.17)$$

Cette relation est valable pour $m = j$ (resp. $m = -j$) et on retrouve ainsi :

$$\hat{J}_+|j, j\rangle = 0 \quad \hat{J}_-|j, -j\rangle = 0 . \quad (10.18)$$

2.5 Mesure de $\hat{J}_x$ et de $\hat{J}_y$

Calculons maintenant la valeur moyenne et l'incertitude sur le résultat d'une mesure d'une composante transverse du moment cinétique lorsque l'état du système est $|j, m\rangle$. Bien entendu, les résultats obtenus ci-dessus pour l'axe z se transposent aux axes x et y . Par conséquent, les seuls résultats possibles d'une mesure de J_x ou J_y seront $m'\hbar$, m' étant l'une des valeurs $-j, -j+1, \dots, j-1, j$.

Valeur moyenne de J_x et J_y . En utilisant $\hat{J}_x = (\hat{J}_+ + \hat{J}_-)/2$ et $\hat{J}_y = (\hat{J}_+ - \hat{J}_-)/2i$, on constate que les valeurs moyennes de ces opérateurs dans l'état $|j, m\rangle$ sont nulles. Nous obtenons par exemple :

$$\langle j, m | \hat{J}_x | j, m \rangle = \frac{1}{2} \langle j, m | \hat{J}_+ | j, m \rangle + \frac{1}{2} \langle j, m | \hat{J}_- | j, m \rangle = 0 ,$$

car les états $|j, m\rangle$ et $|j, m \pm 1\rangle$ sont orthogonaux.

Si le système est préparé dans un état propre $|j, m\rangle$ de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$, les valeurs moyennes de J_x et J_y sont nulles.

Écart quadratique moyen sur J_x et J_y . Calculons la valeur moyenne de J_x^2 et J_y^2 à partir de :

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

L'écart quadratique moyen ΔJ_x , qui pour des raisons de symétrie est égal à ΔJ_y , est donc :

$$\Delta J_x = \Delta J_y = \hbar \sqrt{(j(j+1) - m^2)/2} \quad .$$

L'incertitude sur les résultats de mesure de J_x et J_y n'est nulle que pour $j = 0$. Remarquons que l'on retrouve bien sur cet exemple la relation d'incertitude générale :

$$\Delta J_x \Delta J_y \geq \frac{\hbar}{2} |\langle J_z \rangle|$$

puisque :

$$|m| \leq j \quad \Rightarrow \quad \hbar^2 (j(j+1) - m^2) / 2 \geq \hbar^2 |m| / 2 \quad .$$

3 Le moment cinétique orbital

Considérons maintenant le moment cinétique orbital par rapport à l'origine d'une particule ponctuelle : $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$. D'après les résultats du paragraphe précédent, si $\ell(\ell+1)\hbar^2$ sont les valeurs propres de $\hat{L}^2$ ($\ell \geq 0$) et $m\hbar$ les valeurs propres de $\hat{L}_z$, alors 2ℓ et $2m$ sont entiers. Dans le cas particulier des moments cinétiques orbitaux, nous allons voir que ℓ et m sont entiers.

3.1 Les nombres quantiques m et ℓ sont entiers

m est entier. Un moment cinétique orbital est celui d'une particule dans l'espace dont l'état peut être décrit par une fonction d'onde. Dans le formalisme des fonctions d'onde, l'opérateur $\hat{L}_z$ a la forme :

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad .$$

Il est commode, pour résoudre le problème des fonctions propres de l'opérateur moment cinétique orbital, de passer en coordonnées sphériques. Nous avons regroupé les formules que nous utiliserons fréquemment dans la suite du cours au § 3.2 ci-dessous. Si z est l'axe polaire, θ la colatitude ($0 \leq \theta \leq \pi$) et φ l'azimut ($0 \leq \varphi < 2\pi$), l'opérateur $\hat{L}_z$ a la forme particulièrement simple suivante :

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad . \quad (10.19)$$

Considérons un état d'une particule dans l'espace, état propre de $\hat{L}_z$ avec la valeur propre $m\hbar$. La fonction d'onde correspondante $\psi_m(\mathbf{r})$ satisfait donc :

$$\hat{L}_z \psi_m(\mathbf{r}) = m\hbar \psi_m(\mathbf{r}) \quad .$$

La forme (10.19) de $\hat{L}_z$ en coordonnées sphériques nous donne la dépendance en φ , très simple, de la fonction d'onde :

$$\psi_m(\mathbf{r}) = \Phi_m(r, \theta) e^{im\varphi} \quad ,$$

où $\Phi_m(r, \theta)$ est quelconque à ce stade du calcul. Dans le changement $\varphi \rightarrow \varphi + 2\pi$, x , y et z ne changent pas et la fonction $\psi_m(\mathbf{r})$ garde la même valeur. Elle doit donc être une fonction périodique de φ de période 2π . Par conséquent :

$$e^{im\varphi} = e^{im(\varphi+2\pi)} \Rightarrow e^{i2\pi m} = 1 ,$$

et nous concluons que m doit être un nombre entier dans le cas du moment cinétique orbital.

ℓ est entier. Au cours de l'analyse générale faite au § 2, nous avons vu que m et j diffèrent d'un entier. Par conséquent, dans le cas du moment cinétique orbital, où nous venons de voir que m est entier, la valeur de ℓ est également entière.

3.2 Coordonnées sphériques

Retenons les formules en coordonnées sphériques qui nous seront utiles dans la suite. Nous venons de voir l'expression de $\hat{L}_z$:

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} .$$

Nous utiliserons l'expression suivante pour l'opérateur $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) . \quad (10.20)$$

Les opérateurs $\hat{L}_{\pm}$, correspondant aux opérateurs $\hat{J}_{\pm}$ introduits au § 2, ont la forme :

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) . \quad (10.21)$$

Notons que les opérateurs de moment cinétique sont invariants par dilatation : ils ne font intervenir que les variables angulaires θ et φ , et ils ne dépendent pas de la variable radiale.

Nous utiliserons fréquemment l'expression suivante pour l'opérateur laplacien Δ :

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2 . \quad (10.22)$$

3.3 Fonctions propres de $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$: les harmoniques sphériques

On appelle harmoniques sphériques $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ les fonctions propres communes aux observables $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ associées aux valeurs propres $\ell(\ell+1)\hbar^2$ et $m\hbar$:

$$\hat{L}^2 Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \quad (10.23)$$

$$\hat{L}_z Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) . \quad (10.24)$$

Les harmoniques sphériques forment une base hilbertienne des fonctions de carré sommable définies sur la sphère de rayon unité. On les définit complètement de la façon suivante :

1. Elles sont normalisées à l'unité :

$$\iint Y_{\ell,m}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell',m'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{\ell,\ell'} \delta_{m,m'} \quad .$$

2. Leurs phases sont telles que la relation de récurrence (10.17) réécrite ci-dessous est vérifiée et que $Y_{\ell,0}(0,0)$ est réelle et positive :

$$\hat{L}_{\pm} Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m \pm 1)} \hbar Y_{\ell,m \pm 1}(\theta, \varphi) \quad . \quad (10.25)$$

3. D'après ce que nous avons vu au § 3.1, la dépendance en φ des harmoniques sphériques est très simple :

$$Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = F_{\ell,m}(\theta) e^{im\varphi} \quad . \quad (10.26)$$

4. Partant de la relation :

$$\hat{L}_+ Y_{\ell,\ell}(\theta, \varphi) = 0 \quad , \quad (10.27)$$

nous obtenons en utilisant (10.21) et (10.26) :

$$Y_{\ell,\ell}(\theta, \varphi) = C (\sin \theta)^\ell e^{i\ell\varphi} \quad . \quad (10.28)$$

où le module et la phase de la constante de normalisation C se déterminent par l'intermédiaire des contraintes précédentes.

En résumé : Pour une particule en mouvement dans l'espace R^3 , l'opérateur moment cinétique orbital est $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$. Les valeurs propres de l'observable $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ sont de la forme $\hbar^2 \ell(\ell+1)$, ℓ étant entier ≥ 0 .

Si le système est dans un état propre de $\hat{L}^2$ correspondant au nombre quantique ℓ , les $2\ell+1$ valeurs propres possibles de l'observable $\hat{L}_z$ sont $m\hbar$ avec m entier tel que $-\ell \leq m \leq \ell$.

Les fonctions propres correspondantes $\psi_{\ell,m}(\mathbf{r})$ s'écrivent :

$$\psi_{\ell,m}(\mathbf{r}) = R_{\ell,m}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \quad .$$

La dépendance radiale de ces fonctions, contenue dans la fonction $R_{\ell,m}(r)$, est *a priori* quelconque, cette variable n'intervenant pas dans l'action de $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$.

3.4 Exemples d'harmoniques sphériques

Les harmoniques sphériques et leur structure jouent un rôle fondamental en physique atomique et moléculaire. Elles constituent, ainsi que leurs combinaisons linéaires, les *orbitales atomiques* des électrons externes des atomes

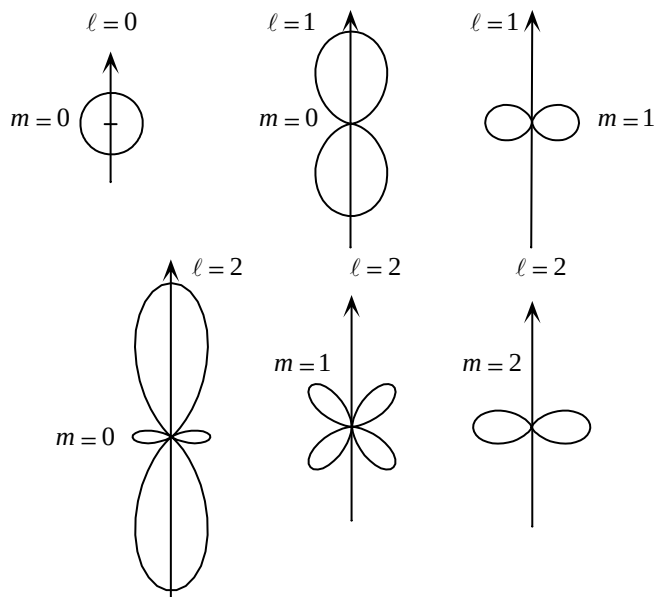


FIG. 10.3: Graphe de $|Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)|^2 = |F_{\ell,m}(\theta)|^2$ en fonction de l'angle polaire θ , pour $\ell = 0, 1, 2$ et pour $|m| \leq \ell$.

monovalents et, en particulier, de l'atome d'hydrogène que nous verrons au chapitre suivant. Les premières harmoniques sphériques sont :

$$\ell = 0 \quad Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (10.29)$$

$$\ell = 1 \quad Y_{1,1}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \quad (10.30)$$

$$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (10.31)$$

$$Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} \quad (10.32)$$

Nous avons tracé sur la figure 10.3, les fonctions $|Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)|^2 = |F_{\ell,m}(\theta)|^2$ pour les premières valeurs de ℓ et m .

3.5 Exemple : énergie de rotation d'une molécule diatomique

Une illustration relativement simple de la quantification des valeurs de $\hat{L}^2$ est fournie par le spectre en énergie de molécules en rotation. Ce spectre est présenté sur la figure 10.4 pour des molécules de césium Cs_2 . Il a été

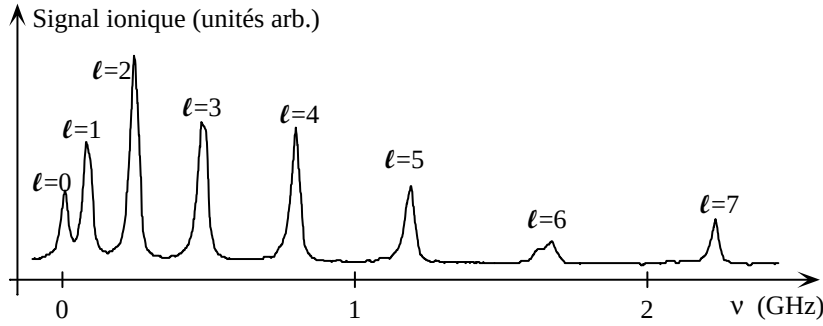


FIG. 10.4: Spectre de rotation de molécules froides Cs_2 , montrant la quantification de $\hat{L}^2$. Ce spectre a été obtenu en mesurant le nombre d'ions produits par un faisceau laser éclairant l'assemblée moléculaire, en fonction de la fréquence ν de la lumière. La hauteur de chaque pic est proportionnelle à la population du niveau rotationnel correspondant ℓ .

obtenu¹ en mesurant la fréquence des photons nécessaire pour ioniser les molécules Cs_2 , qui sont formées dans une vapeur d'atomes de césium ultra-froids (température $\sim 100 \mu\text{K}$). Les données de la figure 10.4, qui ne représentent qu'une faible fraction du spectre total, consistent en une série de pics caractéristique d'une énergie de rotation quantifiée.

On peut représenter une molécule diatomique formée par deux atomes de masse M séparés par une distance R comme un système à deux corps liés par un potentiel (chapitre 4, section 2.3). Classiquement, si la distance interatomique R est à sa position d'équilibre, la molécule a une énergie de rotation :

$$E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2I}, \quad (10.33)$$

où $I = MR^2/2$ est le moment d'inertie du système et L son moment cinétique par rapport au centre de gravité. En mécanique quantique, ce résultat se transpose en :

$$E_{\text{rot}}(\ell) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2I}, \quad (10.34)$$

qui montre que l'énergie de rotation est quantifiée. La formule (10.34) rend compte de manière excellente de la série de pics de la figure 10.4. La distance entre deux pics consécutifs augmente linéairement avec le nombre quantique associé aux pics, comme on le prévoit par :

$$E_{\text{rot}}(\ell) - E_{\text{rot}}(\ell-1) = \frac{\hbar^2}{I} \ell.$$

¹Ces données, correspondant au 17ème niveau vibrationnel excité, sont extraites de A. Fioretti et al, Eur. Phys. J. D **5**, 389 (1999).

Le moment d'inertie déduit de ce spectre correspond à une distance $R = 1.3$ nm entre les deux atomes de césium. Cette distance, beaucoup plus grande que les distances interatomiques usuelles dans les molécules diatomiques, indique que le dimère Cs_2 est préparé ici dans un état moléculaire *de longue portée*.

Si on étudie sur une plage de fréquence beaucoup plus large le spectre d'absorption du gaz moléculaire froid formé dans cette expérience, on trouve de nombreuses séries de raies similaires à celle de la figure 10.4. Chaque série correspond à un état vibrationnel donné de la molécule. Les moments d'inertie associés à ces séries diffèrent légèrement les uns des autres. Cela est dû au fait que la distance moyenne entre atomes dépend de l'état vibrationnel de la molécule.

Remarque : l'étude des excitations rotationnelles des molécules est un thème de recherche important en physique, en chimie et en astrophysique. Si on oriente les axes x , y et z le long des trois axes principaux du rotateur rigide que forme la molécule et si on note I_x , I_y , et I_z les moments d'inertie correspondants, le spectre d'énergie correspondant se déduit de l'hamiltonien :

$$\hat{H}_R = \frac{\hat{L}_x^2}{2I_x} + \frac{\hat{L}_y^2}{2I_y} + \frac{\hat{L}_z^2}{2I_z} .$$

où nous avons négligé les énergies de vibration (notons qu'il existe une subtilité supplémentaire liée au fait que le système d'axes x, y, z est lié au corps en rotation). Si les trois moments d'inertie sont tous différents, la diagonalisation de cet opérateur ne peut pas se faire simplement. En revanche, si deux moments d'inertie sont égaux, par exemple $I_x = I_y \equiv I$, le spectre est simple car $\hat{H}_R = (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2)/(2I) + \hat{L}_z^2/(2I_z)$ et les énergies propres sont :

$$E_{l,m} = \hbar^2 \left(\frac{l(l+1) - m^2}{2I} + \frac{m^2}{2I_z} \right) .$$

Dans ce point de vue, une molécule diatomique peut être considérée comme un rotateur rigide pour lequel $I_x = I_y = MR^2/2$ et $I_z \simeq 0$. Par conséquent les énergies nécessaires pour exciter la rotation autour de z sont extrêmement grandes et on peut se restreindre au niveau fondamental $m = 0$, ce qui nous ramène à l'expression (10.34).

4 Moment cinétique et moment magnétique

La mise en évidence expérimentale de la quantification des moments cinétiques et leur mesure s'appuient largement sur le fait que, lorsqu'une particule chargée possède un moment cinétique, elle possède également un moment magnétique. Nous avons déjà illustré ce point à partir d'un modèle classique simple au chapitre 8, § 1.1. En utilisant la transposition quantique

de cette analyse, nous réinterprétons dans ce paragraphe les phénomènes expérimentaux comme l'expérience de Stern et Gerlach, qui ont mené à la découverte de moments cinétiques correspondant à des valeurs *demi-entières* de j et m .

4.1 Moment cinétique orbital et moment magnétique

Au chapitre 8, en considérant un modèle classique très simple d'atome d'hydrogène, nous avons trouvé la relation de proportionnalité entre le moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ de la boucle de courant formée par l'électron et son moment cinétique $\mathbf{L}$:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma_0 \mathbf{L} \quad \text{avec} \quad \gamma_0 = \frac{-q}{2m_e} . \quad (10.35)$$

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés quantiques de l'observable $\hat{\mathbf{L}}$. Considérons maintenant une particule dont le moment cinétique est purement orbital. Nous allons postuler que, si la particule a un moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$, l'observable correspondante $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ est proportionnelle à $\hat{\mathbf{L}}$. Pour le moment magnétique associé au moment cinétique orbital d'un électron, nous poserons en particulier :

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \gamma_0 \hat{\mathbf{L}} \quad \text{et} \quad \hat{H}_M = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B} , \quad (10.36)$$

où $\hat{H}_M$ est l'observable énergie magnétique du système plongé dans un champ magnétique $\mathbf{B}$.

A partir des propriétés de $\hat{\mathbf{L}}$, et en anticipant sur les conclusions du chapitre 11, nous pouvons déduire les résultats suivants.

1) Considérons un électron dans un potentiel central. On suppose que l'électron est dans un état propre de l'énergie avec valeur propre E_n et du carré du moment cinétique orbital avec valeur propre $\ell(\ell+1)\hbar^2$. En l'absence de champ magnétique extérieur, l'invariance par rotation entraîne que les $2\ell+1$ états $|E_n, \ell, m\rangle$, $m = -\ell, \dots, +\ell$, ont la même énergie E_n . Notons ces états $|n, \ell, m\rangle$; ils sont états propres de $\hat{L}_z$ avec valeurs propres $m\hbar$. D'après l'hypothèse (10.36), l'état $|n, \ell, m\rangle$ est donc état propre de $\hat{\mu}_z$, la valeur propre correspondante étant $\mu_z = \gamma_0 m\hbar$. On appelle magnéton de Bohr μ_B la quantité (négative) :

$$\mu_B = \gamma_0 \hbar = \frac{-q\hbar}{2m_e} \sim -9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1} \quad (10.37)$$

2) Si ce système est placé dans un champ magnétique $\mathbf{B}$ parallèle à z , la dégénérescence est levée. L'état $|n, \ell, m\rangle$ est état propre de l'observable $\hat{H}_M$ avec la valeur propre :

$$W_m = -m\mu_B B .$$

On s'attend donc à observer un clivage du niveau atomique E_n en $2\ell+1$ sous-niveaux séparés par des intervalles égaux $\Delta E = -\mu_B B$. C'est *l'effet Zeeman*, que l'on met en évidence en observant la lumière émise dans une transition

$E_n \rightarrow E_{n'}$. En l'absence de champ extérieur, cette émission se fait à une fréquence unique $(E_n - E_{n'})/2\pi\hbar$. Si l'on applique un champ magnétique B , plusieurs composantes apparaissent. Leur nombre est directement relié aux moments cinétiques ℓ et ℓ' des niveaux de départ et d'arrivée.

4.2 Généralisation à d'autres moments cinétiques

Les arguments développés ci-dessus à propos du mouvement orbital d'un électron s'étendent de façon générale à tout système microscopique (noyau, atome, molécule, etc.). Pour tout système quantique qui se trouve dans un sous-espace propre du carré de son moment cinétique $\hat{J}^2$, avec valeur propre $j(j+1)\hbar^2$, nous postulons qu'il y a proportionnalité entre son moment magnétique $\hat{\mu}$ et son moment cinétique $\hat{J}$:

$$\hat{\mu} = \gamma \hat{J} , \quad (10.38)$$

γ étant le rapport gyromagnétique du système dans cet état. Plongé dans un champ magnétique B , ce système a une énergie magnétique à laquelle correspond l'observable :

$$\hat{H}_M = -\hat{\mu} \cdot B . \quad (10.39)$$

En général, un système complexe, comme un atome ou un noyau, possède toute une série de niveaux d'énergie, chaque niveau étant un sous-espace propre de $\hat{J}^2$. La constante γ dépend alors du niveau considéré.

Les relations ci-dessus constituent une *conjecture théorique* : nous ne les avons pas démontrées. Vérifier cette théorie consiste à la soumettre à l'*épreuve* expérimentale. Une vérification directe de (10.38) consisterait à mesurer μ et J séparément et à constater la proportionnalité. Toutefois, les mesures directes de moment cinétique, parfaitement possibles en pratique, sortent du cadre de ce cours. En revanche, on conçoit facilement la mesure d'un moment magnétique. Par exemple, les conclusions de § 4.1 concernant le spectre en énergie d'un système possédant un certain moment cinétique orbital et plongé dans un champ magnétique, se généralisent à tout moment cinétique $\hat{J}$.

Une autre conséquence de cette relation de proportionnalité entre $\hat{J}$ et $\hat{\mu}$ est la *précession de Larmor*, qu'on retrouve au niveau quantique pour les valeurs moyennes $\langle \mu \rangle$. Le théorème d'Ehrenfest entraîne :

$$\frac{d}{dt} \langle \mu \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{\mu}, \hat{H}_M] \rangle ,$$

où nous avons utilisé le fait que $\hat{H}_M$ est le seul terme de l'hamiltonien qui ne commute pas avec $\hat{\mu}$. Tous les autres termes sont supposés invariants par rotation : ils commutent donc avec $\hat{J}$ et avec $\hat{\mu}$. En utilisant (10.5), on trouve que les relations de commutation de $\hat{\mu}$ sont :

$$\hat{\mu} \times \hat{\mu} = i\hbar\gamma \hat{\mu} .$$

Par conséquent, un calcul simple donne :

$$\frac{d}{dt}\langle\boldsymbol{\mu}\rangle = -\gamma\mathbf{B} \times \langle\boldsymbol{\mu}\rangle \quad .$$

La valeur moyenne $\langle\boldsymbol{\mu}\rangle$ satisfait donc les mêmes équation du mouvement que celles trouvées au chapitre 8 pour la quantité classique (cf. (8.8)). Cela provient de la linéarité de l'hamiltonien vis à vis de $\hat{\boldsymbol{\mu}}$. La mesure de la fréquence de la précession de Larmor permet de déterminer directement le rapport gyromagnétique γ et fournit une vérification de la cohérence des résultats. Nous disposons ainsi d'un moyen expérimental pour vérifier que les équations (10.38) et (10.39) sont vérifiées ; une fois ce test effectué, nous pouvons mesurer les moments cinétiques par l'intermédiaire des moments magnétiques associés.

4.3 Que penser des valeur demi-entières pour j et m ?

Pour terminer ce chapitre, revenons sur les valeurs demi-entières de j et m apparues lors de la recherche des valeurs propres pour une observable de moment cinétique quelconque. Pour un moment cinétique orbital, nous avons été amenés à rejeter ces valeurs demi-entières (§ 3.1). Néanmoins, la question de savoir si ces valeurs demi-entières sont réalisées dans la nature, ou si elles sont un artefact mathématique de la procédure suivie, reste ouverte.

L'expérience de Stern et Gerlach, associée à la relation de proportionnalité entre $\mathbf{J}$ et $\boldsymbol{\mu}$ indiquée ci-dessus, fournit un moyen simple pour répondre à cette question. Nous avons vu au chapitre 8 que cette expérience peut être considérée comme une mesure de μ_z . Si le moment cinétique considéré est entier, μ_z peut prendre un nombre impair de valeurs :

$$\mu_z = -\hbar\gamma j, -\hbar\gamma(j-1), \dots, 0, \dots, \hbar\gamma(j-1), \hbar\gamma j \quad .$$

soit un nombre impair de taches sur l'écran situé après la zone de gradient de champ. Au contraire, si j est demi-entier, μ_z prend un nombre pair de valeurs, correspondant à un nombre pair de taches.

Or, nous savons que l'on observe deux taches pour certains atomes, comme l'atome d'argent. C'est donc une preuve qu'il existe dans la nature des moments cinétiques demi-entiers. Nous ne savons rien de leur nature pour l'instant, sinon qu'il ne peut pas s'agir de moments cinétiques orbitaux $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$. L'étude de ce type de moment cinétique fera l'objet du chapitre 12, consacré au formalisme du spin 1/2.

Pour en savoir plus

- A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton, Princeton University Press, 1950).
- Pour une discussion des propriétés de rotation des molécules, voir par exemple L. Landau et E. Lifshitz, *Mécanique quantique*, chapitres XI

et XIII, Editions Mir, Moscou (1975); C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, et F. Lalœ, *Mécanique quantique*, Chapitre VI, Hermann, Paris (1973); C.H. Townes et A.L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, chapitres 1 à 4, McGraw-Hill, New York (1955); G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, vol. I (D. Van Nostrand Company, Princeton, 1963); A.A. Penzias et P. Encrenaz, *Les molécules de l'espace*, La Recherche n° 331, p. 33 (mai 2000).

Exercices

1. Opérateur invariant par rotation. Montrer que si un opérateur $\hat{A}$ commute avec deux composantes du moment cinétique (par exemple $\hat{J}_x$ et $\hat{J}_y$), il commute aussi avec la troisième (par exemple $\hat{J}_z$).

2. Relations de commutation pour $\hat{r}$ et $\hat{p}$. Montrer les relations de commutation suivantes :

$$[\hat{L}_j, \hat{x}_k] = i\hbar \varepsilon_{jkl} \hat{x}_l \quad [\hat{L}_j, \hat{p}_k] = i\hbar \varepsilon_{jkl} \hat{p}_l ,$$

où $\varepsilon_{ijk} = 1$ (resp. -1) si (i, j, k) est une permutation paire (resp. impaire) de (x, y, z) , et $\varepsilon_{ijk} = 0$ autrement. En déduire l'égalité :

$$[\hat{\mathbf{L}}, \hat{p}^2] = [\hat{\mathbf{L}}, \hat{r}^2] = 0 .$$

3. Potentiel invariant par rotation. On considère une particule dans le potentiel $V(\mathbf{r})$. A quelle condition sur $V(\mathbf{r})$ la quantité $\mathbf{L}$ est-elle une constante du mouvement ?

4. Moment cinétique unité. On considère un système dans un état propre de $\hat{L}^2$ associé à la valeur propre $2\hbar^2$, soit $\ell = 1$.

- En partant de l'expression des opérateurs $\hat{L}_+$ et $\hat{L}_-$ sur les vecteurs $\{|\ell, m\rangle\}$ de la base propre commune à $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$, trouver les matrices représentatives de $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ et $\hat{L}_z$.
- Exprimer en termes des angles θ et φ la densité de probabilité pour un système préparé dans l'état propre de $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_x$ correspondant aux valeurs propres $\ell = 1$ et $m_x = 1$?

5. Relations de commutation pour $\hat{J}_x^2$, $\hat{J}_y^2$ et $\hat{J}_z^2$.

- Montrer que $[\hat{J}_x^2, \hat{J}_y^2] = [\hat{J}_y^2, \hat{J}_z^2] = [\hat{J}_z^2, \hat{J}_x^2]$.
- Montrer que ces trois commutateurs s'annulent à l'intérieur des sous-espaces $j = 0$ ou $j = 1/2$; par exemple :

$$\langle j, m_1 | [\hat{J}_z^2, \hat{J}_x^2] | j, m_2 \rangle = 0$$

pour toute paire m_1, m_2 pertinente dans le cas $j = 0$ ou $j = 1/2$.

- Montrer qu'ils s'annulent également à l'intérieur du sous-espace $j = 1$. Trouver la base propre commune à $\hat{J}_x^2$, $\hat{J}_y^2$ et $\hat{J}_z^2$ dans ce cas.

Chapitre 11

Première description des atomes

*Nous avons beau enfler nos conceptions
au-delà des espaces imaginables,
nous n'enfantons que des atomes,
au prix de la réalité des choses.*

Blaise Pascal

Véritable casse-tête pour les physiciens du début du XX^e siècle, la spectroscopie atomique a dans une large part engendré la mécanique quantique. Son explication constitue un des grands triomphes de la théorie. Dans la science et la technologie modernes, la maîtrise des lois de la physique atomique est à l'origine d'innombrables progrès, du laser à l'exploration du cosmos.

Le cas particulier de l'atome d'hydrogène est à cet égard exemplaire. Son spectre, particulièrement simple, a livré les premiers secrets des lois quantiques. Il a servi de banc d'essai au développement de la théorie quantique. Les effets fins qu'il recèle sont à l'origine du maser à hydrogène (chapitre 13). Véritables empreintes digitales de cet élément, ils ont fait progresser considérablement la connaissance de la structure des galaxies. De plus, l'atome d'hydrogène est probablement le système physique le mieux connu. On sait le traiter « complètement » puisqu'à l'heure actuelle, l'accord entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux semble défier tous les raffinements de précision tant des techniques expérimentales que des possibilités de calcul par ordinateur.

Les approximations successives que l'on fait en physique atomique sont de nature diverse. On commence, comme nous le ferons ici, par traiter l'atome d'hydrogène comme formé d'un électron non relativiste sans spin placé dans le champ coulombien du proton. Le problème à résoudre est alors la détermination des états propres de l'hamiltonien :

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_e^2}{2m_e} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_p^2}{2m_p} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0|\hat{\mathbf{r}}_e - \hat{\mathbf{r}}_p|} ,$$

où $\hat{\mathbf{p}}_e$, $\hat{\mathbf{p}}_p$, $\hat{\mathbf{r}}_e$, $\hat{\mathbf{r}}_p$ désignent les opérateurs impulsion et position de l'électron et du proton. La prise en compte des effets de cinématique relativiste et des

effets de spin nécessite un formalisme que nous n'abordons pas dans ce cours : l'équation de Dirac. Ces effets sont faibles par rapport aux premiers. Jusqu'à ce stade, on sait résoudre les équations exactement. D'autres effets relativistes encore plus fins, comme le *déplacement de Lamb* des niveaux atomiques, nécessitent l'outil plus élaboré qu'est la théorie quantique des champs.

Les atomes complexes (c'est-à-dire à plus d'un électron) posent de sérieux problèmes de calcul dès le stade non relativiste. L'atome d'hélium, avec ses deux électrons, ne peut être calculé que numériquement. En fait, ce calcul fut considéré comme le premier vrai test de la mécanique quantique. En effet, le problème beaucoup plus simple de l'hydrogène pouvait être traité avec succès par d'autres approches, issues de la « vieille » théorie quantique de Bohr-Sommerfeld. Compte tenu de la précision des calculs numériques actuels, on peut considérer que l'atome d'hélium est désormais connu exactement¹.

Pour aborder cette étude, nous allons poser le problème de l'interaction de deux particules par un potentiel dépendant de leurs coordonnées relatives et montrer comment on se restreint à l'étude du mouvement *relatif* de ces particules (§ 1). Au § 2, nous nous limiterons au cas d'un potentiel central, ne dépendant que de la distance entre les deux particules. Nous utiliserons les propriétés d'invariance par rotation du système pour choisir un ECOC constitué par $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$, et nous verrons apparaître les nombres quantiques traditionnellement utilisés en physique atomique. Au § 3, nous étudierons le potentiel coulombien et ferons le calcul des états liés de l'atome d'hydrogène dans l'approximation non relativiste. Au § 4, nous étendrons ces résultats au cas des atomes hydrogénoïdes. Finalement, au § 5, nous interpréterons qualitativement le spectre des alcalins. Le problème des atomes complexes, de la classification de Mendeleïev, ainsi que certains effets plus fins dus au spin de l'électron seront abordés dans les chapitres 13 et 16.

1 Système à deux corps – Mouvement relatif

Soit un système de deux particules de masses M_1 et M_2 , de coordonnées $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$ et dont l'interaction mutuelle est décrite par un potentiel $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$. Le potentiel ne dépend donc que de la position relative des deux particules et non de leurs positions absolues dans l'espace. L'hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2M_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2M_2} + V(\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2) , \quad (11.1)$$

et le système est décrit par des fonctions d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$.

Nous pouvons séparer le mouvement *d'ensemble* du système et le mouvement *relatif* des deux particules l'une par rapport à l'autre. Introduisons pour cela les opérateurs position et impulsion du centre de masse :

$$\hat{\mathbf{R}} = \frac{M_1 \hat{\mathbf{r}}_1 + M_2 \hat{\mathbf{r}}_2}{M_1 + M_2} , \quad \hat{\mathbf{P}} = \hat{\mathbf{p}}_1 + \hat{\mathbf{p}}_2 , \quad (11.2)$$

¹T. Kinoshita, *Ground state of the Helium Atom*, Phys. Rev. **105**, 1490 (1957).

et les opérateurs position et impulsion relatives :

$$\hat{\mathbf{r}} = \hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2 \quad , \quad \hat{\mathbf{p}} = \frac{M_2 \hat{\mathbf{p}}_1 - M_1 \hat{\mathbf{p}}_2}{M_1 + M_2} . \quad (11.3)$$

On peut alors récrire l'hamiltonien sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{c.m.}} + \hat{H}_{\text{rel}} , \quad (11.4)$$

avec :

$$\hat{H}_{\text{c.m.}} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} \quad , \quad \hat{H}_{\text{rel}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(\hat{\mathbf{r}}) , \quad (11.5)$$

où l'on a introduit la masse totale M et la masse réduite μ :

$$M = M_1 + M_2 \quad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} . \quad (11.6)$$

Comme en mécanique classique, l'hamiltonien $\hat{H}$ est séparé en une somme de (i) l'hamiltonien $\hat{H}_{\text{c.m.}}$ décrivant le mouvement libre du centre de masse du système (impulsion $\mathbf{P}$, masse totale M) et de (ii) l'hamiltonien $\hat{H}_{\text{rel}}$, qui décrit le mouvement relatif des deux particules sous l'effet du potentiel $V(\mathbf{r})$ (impulsion $\mathbf{p}$, masse réduite μ).

Soient $\{\hat{X}_i\}$ et $\{\hat{P}_i\}$ les coordonnées de $\hat{\mathbf{R}}$ et $\hat{\mathbf{P}}$, $\{\hat{x}_i\}$ et $\{\hat{p}_i\}$ celles de $\hat{\mathbf{r}}$ et $\hat{\mathbf{p}}$. Les relations de commutation sont :

$$[\hat{X}_j, \hat{P}_k] = i\hbar\delta_{jk} \quad [\hat{x}_j, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{jk} , \quad (11.7)$$

et :

$$[\hat{X}_j, \hat{p}_k] = 0 \quad [\hat{x}_j, \hat{P}_k] = 0 . \quad (11.8)$$

Les opérateurs position et impulsion du centre de masse et de la variable relative satisfont donc les relations de commutation canoniques (11.7). De plus, toute variable associée au mouvement du centre de masse commute avec toute autre variable associée au mouvement relatif (11.8).

Ces relations de commutation impliquent :

$$[\hat{\mathbf{P}}, \hat{H}_{\text{rel}}] = 0 \quad [\hat{\mathbf{P}}, \hat{H}] = 0 \quad [\hat{H}, \hat{H}_{\text{rel}}] = 0 . \quad (11.9)$$

Par conséquent, nous pouvons chercher une base propre de $\hat{H}$ sous la forme de fonctions qui seront simultanément états propres de $\hat{\mathbf{P}}$ et de $\hat{H}_{\text{rel}}$. Les fonctions propres de $\hat{\mathbf{P}}$ sont les ondes planes $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}$, où $\mathbf{K}$ est un vecteur d'onde arbitraire. Par conséquent la base recherchée est de la forme :

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) ,$$

où $\psi(\mathbf{r})$ est une fonction propre de $\hat{H}_{\text{rel}}$:

$$\hat{H}_{\text{rel}} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) . \quad (11.10)$$

Les valeurs propres E_{tot} de $\hat{H}$ sont :

$$E_{\text{tot}} = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + E, \quad (11.11)$$

c'est à dire la somme de *l'énergie cinétique* du système global ($\hat{H}_{\text{c.m.}}$) et de *l'énergie interne* ($\hat{H}_{\text{rel}}$).

La relation $[\hat{H}, \hat{\mathbf{P}}] = \mathbf{0}$ entraîne en vertu du théorème d'Ehrenfest $d\langle \mathbf{P} \rangle / dt = \mathbf{0}$. Il y a conservation de l'impulsion totale. Cela provient de ce que le potentiel ne dépend que de la coordonnée relative $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, ou encore de l'invariance par translation de l'hamiltonien.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons au mouvement *relatif* des deux particules, correspondant au problème aux valeurs propres (11.10). Cela revient à étudier le mouvement d'une particule de masse μ dans le potentiel $V(\mathbf{r})$, puisque $\hat{\mathbf{p}}$ et $\hat{\mathbf{r}}$ satisfont les relations de commutation canoniques d'observables impulsion et position. Pour un système atomique formé par un électron ($M_1 = m_e$) et le reste de l'atome (M_2), on a $M_2 \gg m_e$. Nous négligerons donc la petite différence entre la masse réduite μ et la masse de l'électron m_e , sachant qu'il est facile de corriger les résultats si nécessaire.

2 Mouvement dans un potentiel central

Considérons une particule de masse m_e en mouvement dans un potentiel central. Nous entendons par là que le potentiel $V(r)$ ne dépend que de la distance $r = |\mathbf{r}|$ et non de l'orientation de $\mathbf{r}$.

2.1 Coordonnées sphériques

L'intérêt de passer en coordonnées sphériques est évident dans ce cas. L'équation (11.10) s'écrit en utilisant l'expression (10.22) du laplacien :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2} + V(r) \right) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad . \quad (11.12)$$

Comme nous l'avons déjà noté au chapitre 7, § 3.3, l'hamiltonien H_{rel} commute avec les trois opérateurs moment cinétique $\hat{L}_i$, $i = x, y, z$. En effet (i) chaque $\hat{L}_i$ commute avec $\hat{L}^2$ et (ii) $\hat{L}_i$ agit seulement sur les variables θ et φ , et il commute avec $r, \partial/\partial r, V(r)$. Autrement dit, le moment cinétique $\hat{\mathbf{L}}$ commute avec $\hat{H}_{\text{rel}}$ que nous écrivons dorénavant $\hat{H}$:

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = 0 \quad .$$

Par conséquent, les trois opérateurs $\hat{H}, \hat{L}^2$ et une composante de $\hat{\mathbf{L}}$, par exemple $\hat{L}_z$, forment un ensemble d'observables qui commutent. Nous montrons *a posteriori* que cet ensemble est complet en vérifiant que la base propre commune est unique.

La relation $[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = 0$ entraîne en vertu du théorème d'Ehrenfest, la conservation du moment cinétique : $d\langle \mathbf{L} \rangle / dt = \mathbf{0}$. Cela est la conséquence du fait que le potentiel ne dépend que de la variable réduite $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, ou encore de l'*invariance par rotation* de l'hamiltonien.

2.2 Fonctions propres communes à $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$

Séparation des variables angulaires. Une partie du problème aux valeurs propres (11.12) est déjà résolue puisque l'on connaît la forme des fonctions propres communes à $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$. Ce sont les harmoniques sphériques. On effectue par conséquent une séparation des variables sous la forme :

$$\psi_{\ell,m}(\mathbf{r}) = R_{\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) , \quad (11.13)$$

$$\hat{L}^2 \psi_{\ell,m}(\mathbf{r}) = \ell(\ell+1) \hbar^2 \psi_{\ell,m}(\mathbf{r}) , \quad (11.14)$$

$$\hat{L}_z \psi_{\ell,m}(\mathbf{r}) = m \hbar \psi_{\ell,m}(\mathbf{r}) , \quad (11.15)$$

où ℓ et m sont entiers, avec $|m| \leq \ell$. L'équation aux valeurs propres de l'énergie devient alors par substitution dans (11.12) :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m_e r^2} + V(r) \right) R_{\ell}(r) = E R_{\ell}(r) . \quad (11.16)$$

Cette équation est indépendante du nombre quantique m ; c'est pourquoi nous n'avons pas mis dans (11.13) un indice m à la fonction inconnue $R_{\ell}(r)$. Cette équation différentielle est l'*équation radiale* et $R_{\ell}(r)$ est appelée *fonction d'onde radiale*.

La condition aux limites – normalisabilité de la fonction d'onde – qui doit être imposée dans la recherche des états liés, s'écrit $\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1$, soit, en coordonnées sphériques :

$$\int d^2\Omega \int_0^\infty dr r^2 |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 = 1 .$$

Ω représente ici l'angle solide, avec $d^2\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$. Puisque les harmoniques sphériques sont normalisées, nous obtenons pour la fonction radiale $R_{\ell}(r)$:

$$\int_0^\infty |R_{\ell}(r)|^2 r^2 dr = 1 . \quad (11.17)$$

En introduisant la *fonction d'onde réduite* $u_{\ell}(r) = r R_{\ell}(r)$, l'équation (11.16) devient :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m_e r^2} + V(r) \right) u_{\ell}(r) = E u_{\ell}(r) , \quad (11.18)$$

avec $\int_0^\infty |u_{\ell}(r)|^2 dr = 1$. On peut montrer que toute solution normalisable $R_{\ell}(r)$ est bornée à l'origine, d'où $u_{\ell}(0) = 0$. Cette équation a la structure d'une

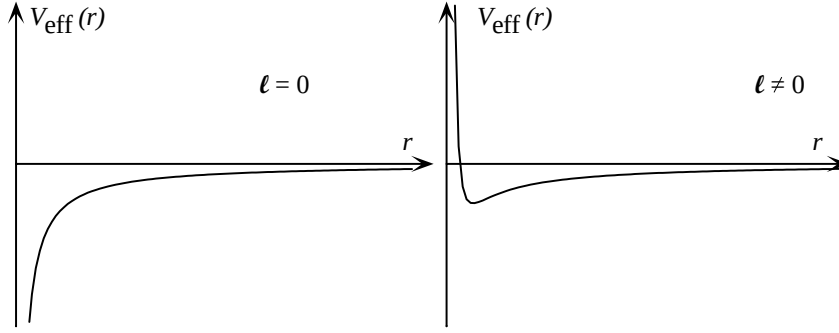


FIG. 11.1: Potentiel effectif intervenant dans l'équation de Schrödinger unidimensionnelle pour la fonction d'onde radiale réduite $u_\ell(r)$. Pour $\ell = 0$ (à gauche), le mouvement se passe dans le potentiel « nu » $V(r)$; pour $\ell \neq 0$ (à droite), le potentiel effectif est la superposition de $V(r)$ et de la barrière centrifuge $\ell(\ell + 1)\hbar^2/(2m_e r^2)$. Cette figure est dessinée pour un potentiel coulombien $V(r) \propto -1/r$.

équation de Schrödinger décrivant le mouvement uni-dimensionnel d'une particule de masse m_e dans le potentiel :

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2m_e r^2} . \quad (11.19)$$

Ce potentiel effectif est la superposition du potentiel d'interaction entre les particules 1 et 2, et d'une *barrière centrifuge* répulsive qui augmente quand le moment cinétique croît (figure 11.1).

Le nombre quantique radial n' . L'équation radiale dépend du paramètre ℓ , correspondant au carré du moment cinétique. Pour chaque valeur de ℓ , on est ramené à un problème uni-dimensionnel semblable à ceux analysés au chapitre 4. Les états liés ($E < 0$) correspondent à des solutions $R_\ell(r)$ vérifiant (11.17).

Pour chaque valeur de ℓ , on peut classer les valeurs possibles de l'énergie en une suite croissante, que l'on peut repérer par un nombre entier n' ($n' = 0, 1, 2, \dots$), l'état $n' = 0$ étant le plus lié. Selon la nature du potentiel, cette suite peut être finie (comme pour un puits carré) ou infinie (comme pour le potentiel coulombien).

L'étude générale en mathématiques des équations différentielles du type de (11.16), avec les conditions aux limites imposant que $R_\ell(0)$ est fini et que $R_\ell(r)$ est normalisable (11.17), montre que le nombre n' correspond au nombre de *nœuds* de la fonction d'onde radiale, c'est-à-dire au nombre de fois où elle s'annule entre $r = 0$ et $r = \infty$. Ce résultat est indépendant de la forme du potentiel, pourvu que celui-ci ne soit pas pathologique.

Le nombre quantique n' s'appelle *nombre quantique radial*. Une fonction d'onde radiale, définie par les deux nombres ℓ et n' , et normalisée à l'unité,

est unique (à un facteur de phase près). Les valeurs propres de l'hamiltonien seront donc caractérisées de façon générale par les deux nombres quantiques n' et ℓ . Elles ne dépendront pas du nombre quantique m par suite de l'invariance par rotation du système. Cela entraîne que les $2\ell + 1$ états correspondant à des valeurs de n' et de ℓ données et à des valeurs de m différentes sont *dégénérés* en énergie.

Ces considérations générales s'appliquent à tout système à deux corps avec un potentiel central : atome d'hydrogène, et aussi, dans une certaine approximation, atomes alcalins, molécules diatomiques, deutéron, systèmes de quarks.

Le nombre quantique principal n . Au § 3, nous résoudrons exactement l'équation (11.18) dans le cas du champ coulombien $V(r) = -q^2/4\pi\epsilon_0 r$. Il se trouve que, dans ce cas très particulier, l'énergie ne dépend que de la quantité $(n' + \ell + 1)$. L'usage a donc prévalu de libeller les niveaux atomiques de façon générale par les trois nombres quantiques ℓ, m et le nombre entier n , dit *nombre quantique principal*, défini par la relation :

$$n = n' + \ell + 1 \quad .$$

Les états propres de l'énergie sont alors classés par ordre de n croissant ($n = 1, 2, 3, \dots$). La classification par les trois nombres entiers (n, ℓ, m) des états atomiques est une redéfinition du catalogue correspondant à la classification en (n', ℓ, m) . A n donné, il n'y a que n valeurs possibles de ℓ : $\ell = 0, \ell = 1, \dots, \ell = n - 1$. Pour chaque valeur de ℓ , il y a $2\ell + 1$ valeurs possibles de m . La fonction d'onde d'un état propre de l'énergie sera écrite en rappelant la valeur des nombres quantiques correspondants : $\psi_{n,\ell,m}(\mathbf{r})$ et l'énergie de l'état sera $E_{n,\ell}$.

Notation des spectroscopistes (états $s, p, d, f, \dots$). La détermination expérimentale des niveaux d'énergie d'un atome provient souvent de la mesure de la longueur d'onde des raies lumineuses émises après excitation de l'atome. Sur la figure 11.2 sont portées les énergies $E_{n,\ell}$ de l'électron de valence du sodium ainsi que certaines des transitions observées. Chaque trait horizontal représente un état ; le nombre inscrit à sa gauche est la valeur de n (nombre quantique principal). Chaque colonne correspond à une valeur donnée de ℓ . L'énergie de l'état est donnée par sa cote verticale (par exemple $E_{3,0} = -5,13$ eV). A droite figurent les niveaux d'énergie E_n de l'hydrogène, dont nous verrons plus loin qu'ils ne dépendent que de n .

La théorie quantique de l'émission d'un photon par un atome excité impose des *règles de sélection* (chapitre 17). Dans la transition d'un état (n, ℓ) vers un état (n_0, ℓ_0) par émission d'un photon d'énergie $\hbar\omega = E_{n,\ell} - E_{n_0,\ell_0}$, toutes les transitions ne sont pas permises : seules les transitions pour lesquelles $\ell = \ell_0 \pm 1$ sont importantes.

Les observations expérimentales du XIX^e siècle avaient permis de regrouper les raies lumineuses en *séries* auxquelles étaient donnés des noms qui rappellent leur aspect caractéristique. Dans le cas du sodium, une fois la

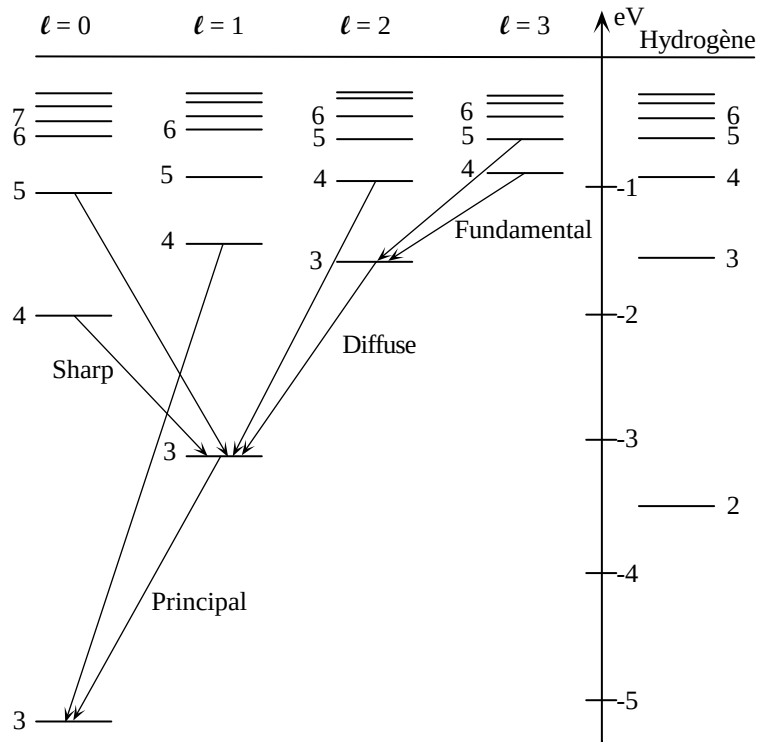


FIG. 11.2: Niveaux d'énergie de l'électron externe du sodium (à gauche) et niveaux d'énergie de l'hydrogène (à droite).

théorie élaborée, on a constaté que ces séries correspondaient aux transitions suivantes :

la série étroite (sharp)	$\hbar\omega = E_{n,\ell=0} - E_{3,1}$,
la série principale	$\hbar\omega = E_{n,\ell=1} - E_{3,0}$,
la série diffuse	$\hbar\omega = E_{n,\ell=2} - E_{3,1}$,
la série fondamentale	$\hbar\omega = E_{n,\ell=3} - E_{3,2}$.

Chacune de ces quatre séries de raies correspond à des transitions d'un état ℓ donné (et n variable) vers un état bien déterminé. Il est en conséquence devenu traditionnel d'affecter à un ℓ donné l'initiale du nom de la série correspondante (notation des spectroscopistes) :

Lettre symbolique :	s	p	d	f	g	h
Valeur correspondante de ℓ :	0	1	2	3	4	5

Un état d'énergie définie se désigne alors par un nombre (la valeur de n) suivi

d'une lettre (correspondant à la valeur ℓ) :

$$n = 1 \quad \ell = 0 : \quad \text{état } 1s \quad ; \quad n = 3 \quad \ell = 2 : \quad \text{état } 3d .$$

3 L'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène est le système atomique le plus simple. On considère ici le problème dans sa première approximation où l'on néglige les effets dus au spin de l'électron. On considère le problème d'une particule de masse m_e placée dans le potentiel coulombien du proton supposé infiniment lourd (la correction de masse réduite est immédiate) :

$$V(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{r} ,$$

où q est la charge élémentaire. Pour simplifier l'écriture, on pose $e^2 = q^2/4\pi\epsilon_0$. L'équation radiale s'écrit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{r} \right) R_\ell(r) = E R_\ell(r) \quad . \quad (11.20)$$

3.1 Unités appropriées à la physique atomique

L'équation ci-dessus fait intervenir trois constantes dimensionnées : $\hbar$ (action), m_e (masse), et e^2 (produit d'une énergie par une longueur). Il est bon, en utilisant ces trois constantes, de former une unité de longueur et une unité d'énergie adaptées à notre problème. Nous pourrions alors écrire l'équation aux valeurs propres (11.20) en termes de quantités sans dimension.

Quelles sont les unités appropriées en physique atomique, et par conséquent les ordres de grandeurs des résultats escomptés ? Notons d'abord que $e^2/\hbar$ est une vitesse. A moins que l'équation ne soit pathologique (ce qui n'est heureusement pas le cas), elle doit représenter la vitesse typique v de l'électron pour les niveaux les plus bas de l'atome d'hydrogène. Cette vitesse doit être comparée à la vitesse de la lumière c , qui est l'étalon absolu des vitesses en physique. Le rapport entre ces deux vitesses forme une constante sans dimension α , qui est une combinaison des constantes fondamentales q , $\hbar$ et c :

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \sim \frac{1}{137} .$$

La petitesse de cette constante α garantit que l'approximation non relativiste est acceptable, les effets négligés étant d'ordre $v^2/c^2 \sim 10^{-4}$. La constante α s'appelle, pour des raisons historiques (fâcheuses), *constante de structure fine*. Un nom plus approprié serait *constante fondamentale des interactions électromagnétiques*.

Toute charge Q est un multiple entier de la charge élémentaire $Q = Zq$ (ou multiple entier de $q/3$ si l'on incorpore les quarks). La forme fondamentale de

la loi de Coulomb entre deux charges $Q = Zq$ et $Q' = Z'q$ s'écrit donc $V(r) = \alpha ZZ'(\hbar c/r)$, où Z et Z' sont entiers. Cette loi ne fait intervenir que des unités mécaniques. L'introduction d'unités électriques et de ε_0 n'est qu'une commodité dans le passage au macroscopique, où Z et Z' sont très grands. La détermination expérimentale de la valeur de la constante fondamentale α est un problème clé de la physique actuelle : $1/\alpha = 137,035\,9779$ (32).

L'unité de longueur du problème est le *rayon de Bohr* :

$$a_1 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\hbar}{m_e c} \sim 0,53 \text{ \AA} ,$$

où $\hbar/m_e c$ est la longueur d'onde de Compton de l'électron. Le rayon de Bohr est l'ordre de grandeur typique de la taille d'un atome.

L'unité d'énergie adaptée au problème est :

$$E_I = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \sim 13,6 \text{ eV} ,$$

qui correspond, comme nous le verrons, à l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène quand il est préparé dans son état fondamental. L'électron-volt est l'ordre de grandeur typique des énergies pour les électrons externes des atomes.

L'échelle de temps atomique est $2\pi\hbar^3/(m_e e^4) \sim 1,5 \cdot 10^{-16}$ s. Elle représente la période du mouvement circulaire classique de l'électron autour du proton pour l'énergie $-E_I$.

3.2 L'équation radiale sans dimension

Après avoir identifié les échelles de longueur et d'énergie adaptées au problème, introduisons les quantités sans dimension $\rho = r/a_1$ et $\varepsilon = -E/E_I$. Nous définissons ε avec un signe $-$ pour que cette quantité soit positive lorsque l'on considère un état lié. Nous obtenons l'équation sans dimension suivante :

$$\left(\frac{1}{\rho} \frac{d^2}{d\rho^2} \rho - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \varepsilon \right) R_\ell(\rho) = 0 \quad . \quad (11.21)$$

Cette équation est bien connue en mathématiques, et les propriétés suivantes peuvent être démontrées rigoureusement.

1. Pour chaque valeur de ℓ , nous obtenons un ensemble infini de solutions normalisables repérées par un entier $n' = 0, 1, \dots$:

$$R(\rho) = e^{-\rho\sqrt{\varepsilon}} \rho^\ell Q_{n',\ell}(\rho) \quad . \quad (11.22)$$

où $Q_{n',\ell}(\rho) = C_0 + C_1\rho + \dots + C_{n'}\rho^{n'}$ est appelé polynôme de Laguerre de degré n' . Il a n' zéros réels entre $\rho = 0$ et $\rho = +\infty$.

2. Ces solutions correspondent à des valeurs particulières de ε :

$$\varepsilon = \frac{1}{(n' + \ell + 1)^2} \quad . \quad (11.23)$$

$n = 1$	$\ell = 0$	$2 e^{-\rho}$
$n = 2$	$\ell = 0$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\rho/2}$
	$\ell = 1$	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\rho/2}$
$n = 3$	$\ell = 0$	$\frac{2}{3^{3/2}} \left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2\right) e^{-\rho/3}$
	$\ell = 1$	$\frac{2^{5/2}}{3^{7/2}} \rho \left(1 - \frac{\rho}{6}\right) e^{-\rho/3}$
	$\ell = 2$	$\frac{2^{3/2}}{3^{9/2}\sqrt{5}} \rho^2 e^{-\rho/3}$

TAB. 11.1: Fonctions d'onde radiales $R_{n,\ell}(\rho)$ pour le problème coulombien pour $n = 1, 2, 3$.

Comme mentionné en § 2, l'entier n' donne le nombre de nœuds de la fonction d'onde radiale et est appelé nombre quantique radial. Le nombre quantique principal est l'entier $n = n' + \ell + 1$. Les premières fonctions d'onde radiales sont données dans la table 11.1. Remarquons que $\varepsilon_n = 1/n^2$ est une valeur propre de toutes les équations radiales correspondant à des valeurs de ℓ plus petites que n : $\ell = 0, 1, \dots, n-1$.

Nous ne donnerons pas ici une preuve rigoureuse du fait que les solutions normalisables de (11.21) peuvent effectivement se mettre sous la forme (11.22). En revanche, nous pouvons justifier la forme de ces solutions aussi bien en $\rho = 0$ qu'en $\rho = +\infty$.

Au voisinage de $\rho = 0$: le terme coulombien $1/\rho$ et le terme constant ϵ sont négligeables devant le terme centrifuge $\ell(\ell+1)/\rho^2$ (pour $\ell \neq 0$). Supposons une variation en puissances du type $R_{n,\ell}(\rho) \propto \rho^s$ autour de $\rho = 0$; nous trouvons alors que le seul exposant possible s compatible avec une solution normalisable est $s = \ell$ ($s = -\ell - 1$ n'est pas de carré intégrable pour $\ell \geq 1$). Cela correspond bien au développement de (11.22) autour de $\rho = 0$. Pour une onde s ($\ell = 0$), une fonction variant comme $1/r$ est de carré sommable, mais elle ne satisfait pas l'équation de Schrödinger puisque $\Delta(1/r) = -4\pi\delta(\mathbf{r})$.

A l'infini : en ne gardant que les termes dominants du développement de $R_{n,\ell}$, nous trouvons :

$$R_{n,\ell}(\rho) \sim e^{-\rho\sqrt{\varepsilon}} (C_{n'}\rho^{n-1} + C_{n'-1}\rho^{n-2} + \dots)$$

Si on injecte ce développement dans l'équation différentielle (11.21), il est immédiat de vérifier que le terme en $e^{-\rho\sqrt{\varepsilon}} \rho^{n-1}$ disparaît toujours de l'équation, et que le coefficient du terme suivant $e^{-\rho\sqrt{\varepsilon}} \rho^{n-2}$ est proportionnel à

$C_{n'}(1 - n\sqrt{\varepsilon})$. Ce terme disparaît également pour le choix $\varepsilon = 1/n^2$. Les termes suivants du développement, qui dépendent de la barrière centrifuge, permettent de déterminer les coefficients $C_{n'}, C_{n'-1}, \dots, C_0$.

En revenant aux variables initiales pour les longueurs et l'énergie, nous pouvons résumer les résultats obtenus :

Chaque solution de l'équation de Schrödinger (11.12) correspondant à un état lié du problème coulombien est repérée par trois entiers, ou nombres quantiques :

$$n = 1, 2, \dots \quad \ell = 0, 1, \dots, n-1 \quad m = -\ell, \dots, \ell .$$

L'énergie d'une solution dépend seulement du nombre quantique principal n :

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2} \quad \text{avec} \quad E_I = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \sim 13,6 \text{ eV}$$

A chaque niveau d'énergie correspondent plusieurs valeurs possibles du moment cinétique. La dégénérescence totale (en ℓ et m) d'un niveau de n donné est :

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2 \quad .$$

La fonction d'onde correspondant à un triplet donné n, ℓ, m est unique (à une phase près) et elle s'écrit :

$$\begin{aligned} \psi_{n,\ell,m}(\mathbf{r}) &= Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) e^{-r/(n a_1)} \left(\frac{r}{a_1} \right)^\ell \\ &\times \left(C_0 + C_1 \frac{r}{a_1} + \dots + C_{n-\ell-1} \left(\frac{r}{a_1} \right)^{n-\ell-1} \right) . \end{aligned} \quad (11.24)$$

où les C_k ($k = 0, \dots, n-\ell-1$) sont les coefficients des polynômes de Laguerre et où $a_1 = \hbar^2/(m_e e^2) \sim 0,53 \text{ \AA}$.

Remarque : la dégénérescence en ℓ est une propriété spécifique des potentiels en $1/r$ ou r^2 . Pour des potentiels centraux différents du potentiel coulombien et harmonique, deux séries de niveaux d'énergie correspondant à deux valeurs différentes ℓ et ℓ' du moment cinétique ne se recouvrent pas. On doit alors utiliser les deux nombres quantiques n et ℓ pour spécifier les niveaux d'énergie (i.e. $E_{n,\ell}$). Cette dégénérescence du problème coulombien est la signature d'une symétrie supplémentaire, appelée symétrie dynamique. Celle-ci, qui peut être représentée par un groupe de Lie ($O(4)$ ou $SU(2) \times SU(2)$), fut utilisée par Pauli en 1925 pour trouver le spectre de l'hydrogène. Cette symétrie est également présente en mécanique classique, et se manifeste par l'existence d'une quantité conservée indépendante du moment cinétique et de l'énergie, le vecteur de Lenz. Une conséquence directe de l'existence de

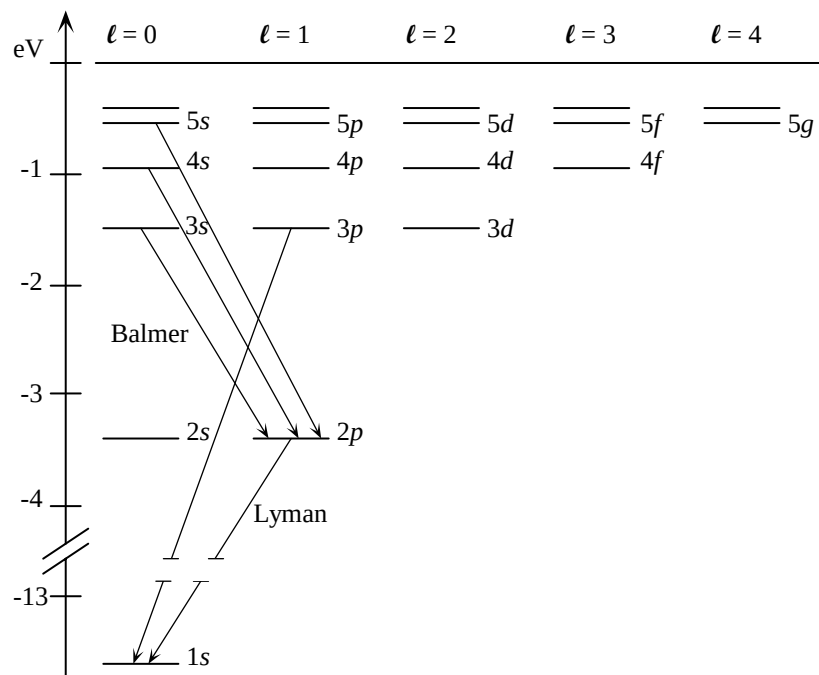


FIG. 11.3: Niveaux d'énergie de l'hydrogène.

cette constante du mouvement supplémentaire apparaît sur la forme des trajectoires d'énergie négative : pour les potentiels coulombien et harmonique, ces trajectoires sont toujours fermées, ce qui n'est pas le cas pour d'autres potentiels centraux.

3.3 Spectre de l'hydrogène

Sur la figure 11.3 sont portées les énergies E_n de l'atome d'hydrogène. Chaque trait horizontal représente un niveau d'énergie, le nombre inscrit à sa gauche est la valeur de n , la colonne correspond à une valeur donnée de ℓ , la cote est l'énergie.

La règle de sélection $\ell = \ell_0 \pm 1$, énoncée pour le sodium, est toujours valable. La série de raies la plus célèbre est la série de Balmer indiquée sur la figure. Elle correspond aux transitions des états ns vers l'état $2p$:

$$\hbar\omega = E_n - E_2 = 13,6 \frac{n^2 - 4}{4n^2} \text{ eV} .$$

Les premières raies de la série de Balmer se trouvent dans le visible ($\hbar\omega \sim 2$ à 3 eV ; $\lambda \sim 0,5 \mu\text{m}$). La série de Lyman, correspondant aux transitions vers l'état fondamental, se trouve dans l'ultraviolet ($\lambda \leq 121,5 \text{ nm}$).

Les nombres entiers avaient joué un grand rôle dans la science du XIX^e siècle : réactions chimiques et théorie atomique, classification et évolution des espèces en zoologie et en botanique, etc. C'est tout à fait par hasard qu'en 1885, Balmer, professeur de lycée à Bâle et passionné de numérologie, fut mis en présence du spectre de l'hydrogène. Il constata que les longueurs d'onde des raies d'émission de l'hydrogène dans le visible pouvaient se représenter, à 10^{-3} près, par une formule faisant intervenir des nombres entiers : $1/\lambda \propto (n^2 - 4)/n^2$, $n \geq 3$. Cette même formule resta valable pour décrire ensuite les huit raies supplémentaires identifiées par Huggins dans le spectre solaire. Bien qu'il ne fût pas véritablement physicien, frappé par la simplicité de cette formule empirique, Balmer écrivit dans son article de 1885 : « Il m'apparaît que l'hydrogène, ..., plus que toute autre substance, est destiné à nous ouvrir de nouvelles voies dans la connaissance de la matière, de sa structure et de ses propriétés » , paroles prophétiques.

Lorsqu'en 1912, Niels Bohr, âgé de 27 ans, travaillait chez Rutherford sur un modèle de l'atome, il ignorait la formule de Balmer, et celles, analogues, de Rydberg pour les alcalins. Les physiciens d'alors considéraient la spectroscopie comme un domaine en soi, très complexe, hors du ressort de la physique fondamentale. Quand, par hasard, il apprit l'existence de la formule de Balmer, il ne fallut que quelques semaines à Bohr pour construire son célèbre modèle de l'atome d'hydrogène, un des grands tournants de la physique quantique.

3.4 Les états stationnaires de l'atome d'hydrogène

L'état fondamental (1s). L'état fondamental correspond à $n = 1$, donc $\ell = 0$ et $m = 0$ (état 1s dans la notation des spectroscopistes). Puisque l'harmonique sphérique $Y_{0,0}(\theta, \varphi)$ est constante et égale à $1/\sqrt{4\pi}$, la fonction d'onde normalisée de cet état est :

$$\psi_{1,0,0}(\mathbf{r}) = \frac{e^{-r/a_1}}{\sqrt{\pi a_1^3}} .$$

La probabilité de trouver l'électron sur une coquille sphérique d'épaisseur dr est représentée sur la figure 11.4 et vaut :

$$P(r)dr = |\psi_{1,0,0}(\mathbf{r})|^2 4\pi r^2 dr .$$

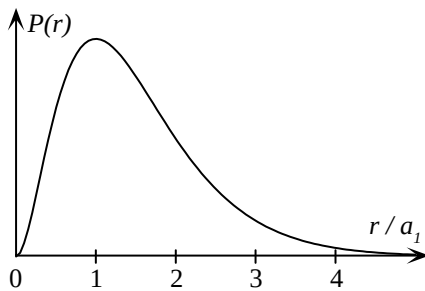


FIG. 11.4: Densité de probabilité radiale $P(r)$, donnant la probabilité de trouver l'électron entre r et $r + dr$ pour un atome d'hydrogène préparé dans son état fondamental.

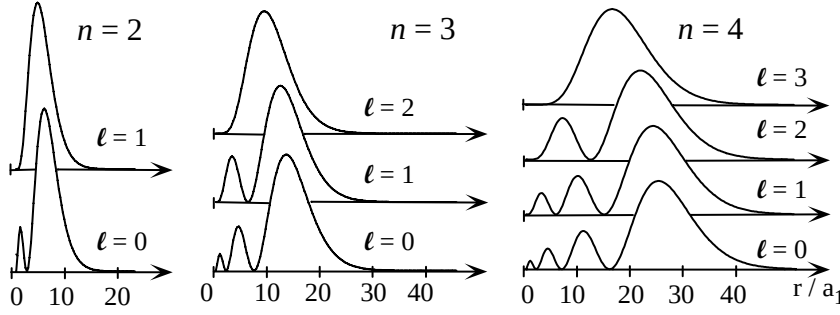


FIG. 11.5: Densité de probabilité radiale $r^2 |R_{n,\ell}(r)|^2$ des états $n = 2, 3, 4$ de l'hydrogène.

La densité de probabilité par unité de volume est proportionnelle à la fonction exponentielle e^{-2r/a_1} , et elle est maximale pour $r = 0$. La distance la plus probable entre l'électron et le proton est égale au rayon de Bohr $a_1 = 0,53 \text{ \AA}$.

Autres états. La figure 11.5 représente la densité de probabilité radiale $r^2 |R_{n,\ell}(r)|^2$ pour divers états n, ℓ . On notera la diminution du nombre de nœuds de la fonction d'onde radiale lorsque ℓ augmente à n donné. Pour un niveau n, ℓ , la fonction $P(r) = |R_{n,\ell}(r)|^2 r^2$ comporte un nombre $n' = n - \ell - 1$ de zéros, où n' est le degré du polynôme de Laguerre correspondant. En particulier, pour $\ell = n - 1$, on remarquera que $P(r)$ a un maximum unique, situé à une distance $r = n^2 a_1$ (Eq. (11.24)).

La figure 11.6 représente quelques densités de probabilité $|\psi_{n,\ell,m}(\mathbf{r})|^2$ dans un plan $y = 0$ (c'est une fonction symétrique de révolution autour de l'axe z). Pour les grands nombres quantiques $n \gg 1$, on notera que l'on se rapproche d'une situation « classique », correspondant à une particule bien localisée.

3.5 Dimensions et ordres de grandeur

Considérons un atome d'hydrogène préparé dans un état $|n, \ell, m\rangle$. En utilisant le théorème du viriel (chapitre 7, exercice 9), on peut montrer que la relation classique entre énergie cinétique et énergie potentielle reste valable pour les valeurs moyennes de ces quantités :

$$E_n^{(\text{cin})} = \left\langle \frac{p^2}{2m_e} \right\rangle = -E_n = \frac{E_I}{n^2}, \quad (11.25)$$

$$E_n^{(\text{pot})} = \left\langle \frac{-e^2}{r} \right\rangle = 2E_n = -\frac{2E_I}{n^2}. \quad (11.26)$$

En utilisant les propriétés des polynômes de Laguerre, on trouve la variation du rayon moyen avec n et ℓ :

$$\langle r \rangle = \frac{a_1}{2} (3n^2 - \ell(\ell + 1)), \quad (11.27)$$

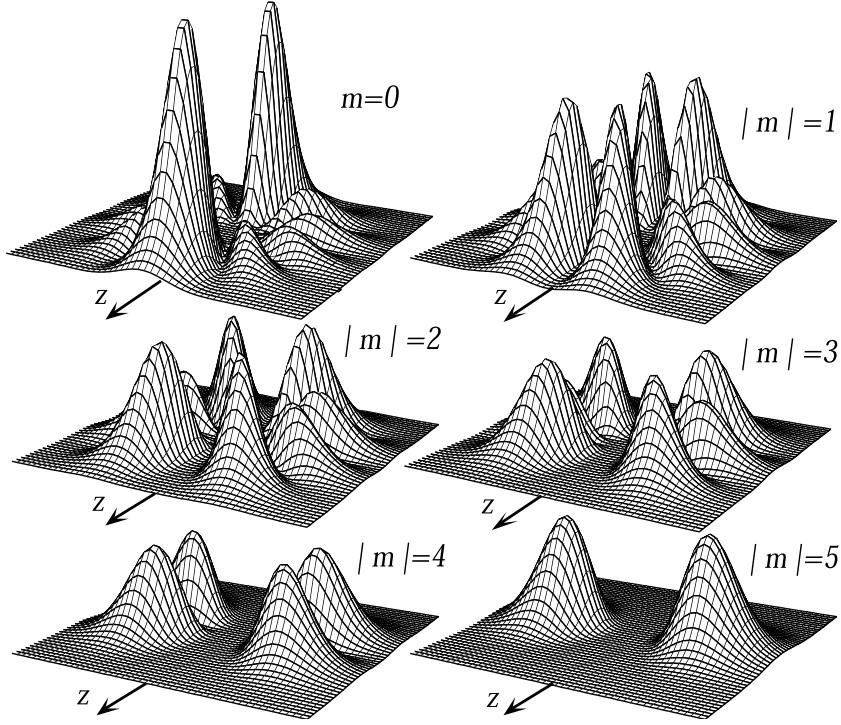


FIG. 11.6: Densité de probabilité de présence $|\psi_{n,\ell,m}(\mathbf{r})|^2$ dans le plan $y = 0$ pour $n = 6$, $\ell = 5$ et pour les différentes valeurs de m (grille de $60 a_1 \times 60 a_1$). Pour $m = 0$, la particule est localisée au voisinage de l'axe z . Pour $|m|$ grand (en particulier $m = \pm 5$), la particule est localisée dans le plan $z = 0$, au voisinage d'un cercle de centre O et de rayon $r = 30 a_1$ (état circulaire). L'échelle verticale de la surface $m = 0$ a été réduite d'un facteur 2 par rapport aux cinq autres surfaces pour améliorer la visibilité de l'ensemble.

ainsi que :

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{n^2 a_1} \quad \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2}{n^3 (2\ell + 1) a_1^2} \quad \langle r^2 \rangle = \frac{n^2 a_1^2}{2} (5n^2 + 1 - 3\ell(\ell + 1))$$

et, en posant $\rho = r/a_1$ et en prenant $p > -2\ell - 1$:

$$\frac{p+1}{n^2} \langle \rho^p \rangle - (2p+1) \langle \rho^{p-1} \rangle + \frac{p}{4} ((2\ell+1)^2 - p^2) \langle \rho^{p-2} \rangle = 0 .$$

Remarque : En raison de la variation en n^2 du rayon atomique moyen, la densité de probabilité maximale pour une fonction d'onde radiale décroît comme $1/n^4$. On comprendra ainsi qu'un réajustement des échelles ait été fait dans la figure 11.5 pour obtenir une bonne visualisation.

3.6 Evolution dans le temps des états de basse énergie

Nous discutons maintenant brièvement l'allure du mouvement de l'électron dans l'atome d'hydrogène quand il est préparé dans une superposition linéaire de états de plus basse énergie. Ce type de question est simple sur des cas unidimensionnels, comme l'oscillateur harmonique ou l'inversion de la molécule NH₃, où des superpositions d'états stationnaires oscillent périodiquement. Mais comment évolue la fonction d'onde de l'électron dans un problème à trois dimensions ?

Considérons des superpositions de fonctions d'onde d'énergies différentes avec la valeur maximale $m = \ell$ pour le nombre quantique magnétique. Plaçons-nous dans le plan équatorial $\theta = \pi/2$ perpendiculaire à l'axe z . Les harmoniques sphériques $Y_{\ell,\ell}(\theta, \varphi)$ ont un maximum dans ce plan et varient en $\exp(i\ell\varphi)$. La fonction d'onde s'écrit donc :

$$\psi(r, \pi/2, \varphi, t) = \sum_{n,\ell} \gamma_{n,\ell} e^{-iE_n t/\hbar} R_{n,\ell}(r) e^{i\ell\varphi} .$$

La coupe de la probabilité de présence $|\psi|^2$ dans ce plan équatorial est fonction de r et φ , et varie au cours du temps. Etudions la nature de cette variation sur deux exemples.

- Considérons d'abord une superposition à poids égaux de l'état fondamental $1s$ et du premier état excité $2s$, tous deux de moment cinétique nul. La fonction d'onde n'a pas de dépendance angulaire :

$$|\psi(r, t)|^2 = \frac{1}{2} |R_{1,0}(r) + e^{-3i\omega t/4} R_{2,0}(r)|^2 ,$$

avec $\hbar\omega = E_I$. La variation radiale de $R_{2,0}(r)$ a un zéro et change de signe. Par conséquent, l'interférence entre les deux fonctions d'onde radiales est alternativement destructive et constructive autour de l'origine. Le système va avoir une pulsation radiale (battement de cœur) entre $r/a_1 = 1$ et 4.

- Considérons maintenant la superposition, toujours à poids égaux, de l'état fondamental $1s$ et du premier état excité $2p$ ($\ell = 1$) :

$$|\psi(r, \varphi, t)|^2 = \frac{1}{2} |R_{1,0}(r) + e^{-i(3\omega t/4 - \varphi)} R_{2,1}(r)|^2 .$$

On observe à $t = 0$ une asymétrie en φ . L'interférence entre les deux fonctions d'onde $R_{1,0}(r)$ et $R_{2,1}(r)$ est constructive en $\varphi = 0$ et destructive en $\varphi = \pi$. Cette asymétrie tourne au cours du temps à la vitesse angulaire $3\omega/4$.

Des superpositions d'états plus compliquées produiront des combinaisons de ces deux mouvements fondamentaux de pulsation radiale et de rotation angulaire, avec différentes fréquences. De fait, il s'agit d'un phénomène ondulatoire relativement simple, mais loin de notre intuition courante, car il

s'agit d'ondes stationnaires *attirées* par un centre. C'est une situation beaucoup moins fréquente que des ondes confinées dans un guide par exemple. Une autre situation physique où des ondes attirées par un centre sont observables provient des ondes (classiques) de densité dans les nuages galactiques. Malheureusement, les mouvements de ces nuages sont dans ce cas trop lents pour être perçus directement.

4 Atomes hydrogénéoïdes

Les états d'un atome de rang Z , ionisé $Z - 1$ fois, se déduisent immédiatement des résultats du paragraphe précédent. Il suffit de remplacer le potentiel $-e^2/r$ par :

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} .$$

En effectuant ce changement dans l'équation radiale, on retrouve la même forme que l'équation aux valeurs propres pour l'hydrogène. En revanche, les échelles de distance et d'énergie sont modifiées. Les atomes hydrogénéoïdes ont les mêmes fonctions d'onde que l'atome d'hydrogène, mais les dimensions sont *réduites* d'un facteur Z et les énergies sont *multipliées* par un facteur Z^2 :

$$a_1^{(Z)} = \frac{\hbar^2}{Z m_e e^2} \quad E_n^{(Z)} = -\frac{Z^2 m_e e^4}{2n^2 \hbar^2} . \quad (11.28)$$

Cela s'applique également en première approximation aux électrons internes d'un atome de Z élevé, qui peuvent être considérés comme évoluant dans le champ du noyau seul. Pour le plomb par exemple ($Z = 82$), un électron interne se trouvera, en moyenne, à une distance $a_1/Z \simeq 6 \cdot 10^{-13}$ m avec une énergie $-E_I Z^2 \sim -10^5$ eV. Remarquons que l'approximation non relativiste devient alors sujette à caution, puisque la vitesse moyenne de l'électron, de l'ordre de Zac , se rapproche de c .

5 Atomes muoniques

Le lepton μ , ou muon, découvert en 1937, est un cousin germain de l'électron. Élémentaire, ponctuel au même sens que l'électron, il a même charge électrique, même spin, mais il est 200 fois plus lourd : $m_\mu = 206,8 m_e$ et il est instable. Avec une durée de vie moyenne $\tau = 2 \cdot 10^{-6}$ s, il se désintègre en un électron et deux neutrinos : $\mu \rightarrow e + \bar{\nu}_e + \nu_\mu$.

Dans les accélérateurs de particules, on peut fabriquer des muons, les ralentir dans la matière et les faire capturer par des atomes, où ils forment des atomes hydrogénéoïdes. Dans un atome complexe, le muon n'est pas contraint par rapport aux électrons par le principe de Pauli. Le muon expulse les électrons, cascade de niveau en niveau pour tomber au voisinage du noyau, à une distance $a_\mu = \hbar^2 / Z m_\mu e^2$, 200 fois plus faible que le rayon moyen des

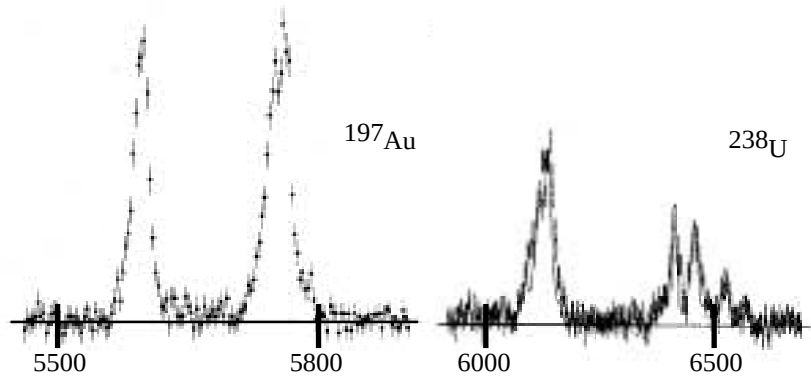


FIG. 11.7: Raies de transition du niveau $2p$ (en fait clivé en deux sous-niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$, cf. chapitre 13, § 2) vers le niveau $1s$ dans les atomes muoniques d'or ($Z = 79, A = 197$) et d'uranium ($Z = 92, A = 238$) (échelle horizontale en keV). L'or est sphérique, d'où la simplicité de la structure des raies; l'uranium est déformé, et le pic supérieur est clivé en quatre composantes (document CERN).

électrons internes de l'atome. Il forme donc, autour du noyau, un atome hydrogénoïde, ne voyant plus, par effet d'écran, les électrons. La durée de vie du muon est largement supérieure au temps total des cascades ($\sim 10^{-14}$ s), comme au temps atomique caractéristique $\hbar^3/m_\mu e^4 \sim 10^{-19}$ s. Le muon peut donc être considéré comme stable par rapport à ces échelles de temps.

Le rayon de Bohr d'un atome muonique est du même ordre que le rayon des noyaux. Considérons de nouveau le plomb ($Z = 82$), de rayon nucléaire $R \sim 8,5$ fm. On trouve $a_\mu \sim 3,1$ fm, ce qui signifie que le muon pénètre largement dans le noyau : dans l'état fondamental, il a une probabilité de 90 % d'être à l'intérieur du noyau. La description du noyau comme une particule ponctuelle créant un potentiel en $1/r$ n'est donc plus appropriée, et on doit passer à un modèle plus élaboré pour décrire le potentiel électrostatique créé par ce noyau. Par conséquent, les spectres d'atomes muoniques fournissent des informations sur la structure des noyaux atomiques, notamment sur leur distribution de charge, c'est-à-dire de protons.

Dans le cas d'un noyau sphérique, le potentiel est harmonique à l'intérieur du noyau (en supposant la densité de charge uniforme) et coulombien à l'extérieur. Si le noyau est déformé, ellipsoïde aplati (disque) ou allongé (cigare), la symétrie sphérique est brisée, et la dégénérescence en nombre quantique magnétique m est levée : les niveaux sont clivés.

La figure 11.7 provenant du CERN montre les spectres d'atomes muoniques dans le cas de l'or ($Z = 79$), noyau sphérique, et de l'uranium (^{238}U , $Z = 92$), noyau déformé, où l'on remarque la structure compliquée de la raie de plus haute énergie. C'est une méthode extrêmement précise pour déterminer les déformations des noyaux.

L'existence même du muon a constitué un casse-tête pendant 40 ans. Lors de sa découverte, Rabi s'est écrié : « qui a commandé ce plat-là ? » Pourquoi un électron lourd ? Toute la matière que nous connaissons autour de nous peut être construite à partir des protons, des neutrons, des électrons et des neutrinos, soit, en termes de constituants fondamentaux, à partir de la famille de quarks et de leptons $\{u, d, e, \nu\}$. Que vient faire un électron lourd, à partir duquel on peut concevoir un univers à la Gulliver : des atomes, des molécules, une chimie, une biologie, 200 fois plus petits que ceux que nous connaissons ? On lui a trouvé quantité d'utilisations pratiques : sonder les noyaux, sonder les cristaux, sonder les pyramides, mais que vient-il faire là ? A quoi sert-il ? En 1974, avec la découverte d'un nouveau quark, c charmé, on a compris que le μ forme, avec ce quark et le quark étrange s , constitutif des particules étranges découvertes dans les années 40 par Louis Leprince-Ringuet, une nouvelle famille de quarks et de leptons (c, s, μ, ν_μ) . Cette famille engendre, à d'autres échelles, une nouvelle physique atomique, une nouvelle physique nucléaire, mais ses membres sont instables. En 1975-76, avec un nouveau lepton τ , on a découvert le quark b (beau ou bottom), et, en 1995, le quark t (top), d'où une troisième famille (t, b, τ, ν_τ) ². En 1989 au LEP, on a pu établir que les constituants fondamentaux de la matière se résument à ces seules trois familles. Les idées actuelles sont que le Big Bang serait impossible sans ces deux autres familles. L'univers ne pourrait pas exister. Le μ , le s , le c , etc. sont indispensables pour créer le monde. Cependant, on ne comprend pas le pourquoi des masses de ces quarks et leptons (donc de leur stabilité). C'est un des grands problèmes de la physique contemporaine.

6 Spectre des alcalins

Les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène permettent de comprendre qualitativement certaines caractéristiques du spectre des alcalins et en particulier la figure 11.2 ci-dessus.

Les alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) sont des atomes monovalents, c'est-à-dire ayant un électron de plus que le nombre correspondant à un atome dont les couches sont « complètes ». Le terme *couche complète* sera expliqué au chapitre 16, après l'étude du principe de Pauli, avec la description des atomes complexes. Le sodium, par exemple, comporte 11 électrons. Dix d'entre eux sont localisés près du noyau, le onzième, électron de valence, est moins lié que les autres et peut être excité facilement.

Si l'on porte du sodium à haute température, les chocs entre atomes excitent le cortège électronique, mais cela n'affecte essentiellement que l'électron de valence. Sur la figure 11.2 (§ 2), on a donc décrit les états uniquement par les nombres n et ℓ de l'électron de valence en partant de la valeur $n = 3$, car les niveaux $n = 1$ et $n = 2$ sont entièrement occupés (principe de Pauli).

Dans le cas des alcalins, on peut considérer qu'en bonne approximation l'ensemble du noyau de charge $+Ze$ et des $(Z - 1)$ électrons internes forme une distribution de charge ayant une symétrie de révolution. Le potentiel $V(r)$

²T. Liss et P. Lipton, *La découverte du quark TOP*, Pour la Science, octobre 1997.

dans lequel baigne l'électron de valence peut alors être décrit en première approximation par une fonction du type :

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} Z_{\text{eff}}(r) .$$

Les valeurs aux limites de $Z_{\text{eff}}(r)$ sont Z pour $r \rightarrow 0$ et 1 pour $r \rightarrow \infty$. Avec cette définition de $V(r)$, l'équation radiale s'écrit alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{r} Z_{\text{eff}}(r) \right) R_\ell(r) = E R_\ell(r) .$$

En se reportant à la forme des fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène, on comprend que :

- si la probabilité de présence de l'électron au voisinage du centre ($r = 0$) est grande, alors Z_{eff} est grand et l'électron est plus lié que dans l'atome d'hydrogène ;
- inversement, si l'électron est en moyenne loin du centre, $Z_{\text{eff}} \sim 1$.

Plus précisément, pour une valeur de n donnée, la valeur de la fonction d'onde radiale à l'origine est d'autant plus faible que le nombre quantique ℓ est grand, à cause du terme provenant du potentiel centrifuge $(r/a_1)^\ell$. Par conséquent, on s'attend à ce que pour un n donné, les niveaux du sodium soient plus bas que ceux de l'hydrogène, mais s'en rapprochent lorsque ℓ augmente. De façon générale, on remarque que pour les n et ℓ élevés, l'électron se trouve, en moyenne, de plus en plus loin du centre de l'atome. Le potentiel est de plus en plus semblable à celui de l'atome d'hydrogène. Les niveaux tendent donc vers ceux de l'hydrogène, comme on peut le vérifier sur la figure 11.2.

Pour en savoir plus

- La richesse de la physique qui apparaît dans l'étude détaillée de l'atome d'hydrogène est décrite dans T.W. Hänsch, A.L. Schawlow et G.W. Series, *Le spectre de l'hydrogène atomique*, Pour la Science, mai 1979 ; D. Kleppner, M.G. Littman et M.L. Zimmerman, *Les atomes de Rydberg*, Pour la Science, juillet 1981.
- Une fois compris le rôle des interactions coulombiennes, les atomes peuvent servir de laboratoires microscopiques pour tester d'autre théories, comme la théorie électro-faible qui se manifeste par une violation de la parité ; sur ce sujet, voir par exemple M.A. Bouchiat et L. Pottier, *La préférence des atomes entre la gauche et la droite*, Pour la Science, août 1984 ; S. C. Bennett and C. E. Wieman, Phys. Rev. Lett. **82**, 2484 (1999).
- Le type d'analyse présenté dans ce chapitre à propos du mouvement dans un potentiel central est également à l'origine de progrès considérables en physique des particules élémentaires ; voir par exemple A. Martin et J.-M. Richard, *Le Quarkonium*, La Recherche, p. 152 (1985) ; voir aussi

H. Grosse et A. Martin, *Particle Physics and the Schrödinger equation* (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).

- Pour un traitement plus élaboré des atomes, voir par exemple W. Thirring, *Quantum mechanics of Atoms and Molecules*, chapitre 4.3, Springer-Verlag (1981).

Exercices

1. Valeur moyenne de r pour le problème coulombien. On considère l'équation radiale sans dimension pour l'atome d'hydrogène :

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right) u_{n,\ell}(\rho) = \varepsilon u_{n,\ell}(\rho) , \quad (11.29)$$

où $u_{n,\ell}(\rho) = \rho R_{n,\ell}(\rho)$ est la fonction d'onde réduite et satisfait les conditions $\int_0^\infty |u_{n,\ell}(\rho)|^2 d\rho = 1$ et $u_{n,\ell}(0) = 0$.

- a. En multipliant cette équation par $\rho u_{n,\ell}(\rho)$ et en intégrant sur ρ , montrer que :

$$\frac{\langle \rho \rangle}{n^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} - 2 = \int_0^{+\infty} \rho u_{n,\ell}(\rho) u''_{n,\ell}(\rho) dr .$$

On pourra utiliser le résultat $\langle 1/\rho \rangle = 1/n^2$ déduit du théorème du viriel (11.26).

- b. En multipliant l'équation de Schrödinger par $\rho^2 u'_{n,\ell}(\rho)$ et en intégrant sur ρ , montrer que :

$$\frac{\langle \rho \rangle}{n^2} - 1 = - \int_0^{+\infty} \rho u_{n,\ell}(\rho) u''_{n,\ell}(\rho) dr .$$

- c. Dédurre des résultats précédents que $\langle \rho \rangle = (3n^2 - \ell(\ell+1))/2$.

2. Oscillateur tridimensionnel en coordonnées sphériques. Nous traitons ici l'oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions en utilisant les résultats obtenus dans ce chapitre sur le mouvement dans un potentiel central. Considérons l'hamiltonien :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{r}^2$$

avec $\hat{r}^2 = \hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2$.

- a. On introduit les quantités sans dimension $\rho = r\sqrt{m\omega/\hbar}$ et $\epsilon = E/\hbar\omega$. Montrer que l'équation radiale (11.16) devient :

$$\left(-\frac{1}{\rho} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \rho^2 - 2\epsilon \right) R_\ell(\rho) = 0 . \quad (11.30)$$

- b. On peut prouver que les solutions normalisables de (11.30) sont repérées par un entier n' :

$$R_{n',\ell}(\rho) = \rho^\ell P_{n',\ell}(\rho) e^{-\rho^2/2} ,$$

où $P_{n',\ell}(\rho)$ est un polynôme de degré n' . Ces solutions correspondent à des valeurs particulières de ϵ :

$$\epsilon = 2n' + \ell + 3/2 .$$

On posera dans la suite $n = 2n' + \ell$.

Montrer qu'on retrouve les niveaux d'énergie $E = \hbar\omega(n_1 + n_2 + n_3 + 3/2)$ (n_i entier ≥ 0) obtenus en coordonnées cartésiennes au chapitre 4 (exercice 3), et associés aux états propres $|n_1; n_2; n_3\rangle$. A quelles valeurs possibles du moment cinétique un niveau d'énergie E_n correspond-il ?

- c. Donner explicitement la correspondance entre les états $|n_1; n_2; n_3\rangle$ et $|n, \ell, m\rangle$ pour $n = n_1 + n_2 + n_3 + 1$.

3. Relation entre le problème coulombien et l'oscillateur harmonique. Considérons l'oscillateur harmonique à 3 dimensions traité dans l'exercice précédent, mais en écrivant le potentiel $V(r) = K^2 m \omega^2 r^2 / 2$ où K est sans dimension, pour garder trace des paramètres. En utilisant la variable sans dimension ρ de l'exercice 2, l'équation radiale pour la fonction d'onde réduite $u(\rho) = \rho R(\rho)$ est :

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} - K^2 \rho^2 + 2 \frac{E}{\hbar\omega} \right) u(\rho) = 0 . \quad (11.31)$$

De même, en considérant le problème coulombien avec un potentiel $V(r) = -Ze^2/r$, où Z est sans dimension, l'équation radiale pour la variable $\rho = r/a_1$ est :

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{2Z}{\rho} + \frac{E}{E_I} \right) u(\rho) = 0 . \quad (11.32)$$

- Montrer que dans la transformation $u(\rho) = x^\alpha f(x)$ où $x = \sqrt{\rho}$, et en choisissant α de manière appropriée, on peut mettre le problème coulombien (11.32) sous la même forme que celui de l'oscillateur harmonique (11.31).
- Discuter la correspondance entre les paramètres des deux problèmes.
- En reprenant les résultats de l'exercice précédent, retrouver les niveaux de l'atome d'hydrogène.

4. Confirmer ou infirmer les assertions suivantes :

- Si $[\hat{H}, \hat{L}] = \mathbf{0}$, les niveaux d'énergie ne dépendent pas de m (i.e. des valeurs propres de la projection d'une des composantes du moment cinétique $\hat{L}$).
- Si $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$, les niveaux d'énergie ne dépendent pas de ℓ .

5. Effets de barrière centrifuge. On considère un potentiel central et on note E_ℓ l'énergie propre la plus basse pour un ℓ donné. Montrer que E_ℓ augmente avec ℓ .

6. Méthode algébrique pour l'atome d'hydrogène. On considère l'équation sans dimension radiale pour le problème coulombien (11.29) et on introduit les opérateurs :

$$A_\ell^- = \frac{d}{d\rho} + \frac{\ell+1}{\rho} - \frac{1}{\ell+1} \quad A_\ell^+ = \frac{d}{d\rho} - \frac{\ell+1}{\rho} + \frac{1}{\ell+1} .$$

a. Calculer $A_\ell^- A_\ell^+$. Montrer que (11.29) peut s'écrire :

$$(A_\ell^- A_\ell^+) u_\ell = \left(\epsilon - \frac{1}{(\ell+1)^2} \right) u_\ell . \quad (11.33)$$

b. Montrer que $A_\ell^+ A_\ell^- = A_{\ell+1}^- A_{\ell+1}^+ - \frac{1}{(\ell+2)^2} + \frac{1}{(\ell+1)^2}$. En multipliant (11.33) par A_ℓ^+ , montrer que $A_\ell^+ u_\ell(\rho)$ vérifie l'équation radiale pour la même valeur propre ϵ , et pour le moment cinétique $\ell' = \ell + 1$.

c. Montrer que $A_{\ell-1}^- u_\ell(\rho)$ vérifie l'équation radiale pour la même valeur propre ϵ et pour un moment cinétique $\ell' = \ell - 1$.

d. Calculer la valeur moyenne de $A_\ell^- A_\ell^+$ avec la fonction radiale $u_\ell(\rho)$ et montrer que $\epsilon \leq 1/(\ell+1)^2$.

e. Montrer que, pour une valeur donnée de ϵ , il existe une valeur maximale $\ell_{\max}$ du moment cinétique telle que $\epsilon = 1/n^2$, où on a posé $n = \ell_{\max} + 1$. Montrer que la fonction d'onde radiale $u_{\ell_{\max}}(\rho)$ vérifie l'équation différentielle :

$$\left(\frac{d}{d\rho} - \frac{n}{\rho} + \frac{1}{n} \right) u_{\ell_{\max}}(\rho) = 0 .$$

f. Dédire de ces résultats les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde correspondantes pour l'atome d'hydrogène.

7. Potentiel « moléculaire ». On considère un potentiel central de la forme :

$$V(r) = A/r^2 - B/r \quad (A, B > 0) .$$

Nous souhaitons calculer les niveaux d'énergie d'une particule de masse m_e dans ce potentiel.

- Ecrire l'équation radiale.
- Par un changement de notations, ramener cette équation à un problème formellement identique à celui de l'atome d'hydrogène. Vérifier qu'on peut résoudre cette équation en appliquant les mêmes arguments que pour l'atome d'hydrogène.
- Donner les valeurs explicites des niveaux d'énergie en fonction de A et B .

Chapitre 12

Formalisme du spin $1/2$, résonance magnétique

Il faut que l'objet soit sortable.

Charles Perrault, Les canes et le petit barbet

La genèse du concept de spin a probablement été la plus compliquée de toute la physique quantique du premier quart de siècle. De fait, après le triomphe du modèle de Bohr en 1913, la « vieille théorie des quanta » de Bohr et Sommerfeld, fondée sur l'idée de restrictions quantiques pour les grandeurs classiques, accumulait les succès et voulait tendre vers une explication unifiée des données spectroscopiques. Hélas, le catalogue des recettes *ad hoc* de plus en plus compliquées pouvait apparaître comme une forme savante de l'ignorance, et il était encore plus préoccupant de voir l'accumulation des succès se doubler d'une accumulation égale de faits inexplicables, voire de paradoxes. L'effet Zeeman anormal, le clivage des raies spectrales, les couches électroniques des atomes complexes, l'expérience de Stern et Gerlach, etc., semblaient être de véritables défis lancés à la communauté scientifique et personne ne devinait que ces phénomènes avaient une origine commune.

Car l'explication était simple. Mais elle était révolutionnaire. Pour la première fois apparaissait une grandeur purement quantique, sans aucun analogue classique. Et cette grandeur, le spin $1/2$, conditionne tout le monde physique.

Nous avons déjà évoqué les arguments expérimentaux qui montrent l'existence dans la nature de moments cinétiques demi-entiers. La physique atomique montre qu'il n'est pas possible de rendre compte des effets observés si l'on admet que l'électron, particule *ponctuelle* (jusqu'à des distances de 10^{-18} m), n'a que les trois degrés de liberté de translation dans l'espace que nous avons considérés jusqu'à présent. Une quantité d'observations expérimentales et d'arguments théoriques font admettre l'existence d'un degré de liberté *interne* pour l'électron : son *moment cinétique propre*. C'est une grandeur sans analogue classique : toute modélisation de ce moment cinétique propre sous forme d'un rotateur rigide est impossible. Autrement dit, l'électron, particule



FIG. 12.1: Trois physiciens discutant la manière optimale de mettre en évidence des effets de spin dans les collisions de protons à l'accélérateur d'Argonne (U.S.A.) (Photo CERN).

ponctuelle, « tourne » sur lui-même. Cette « rotation » est purement quantique.

Nous nous référons souvent au cas de l'électron, mais cette étude s'étend immédiatement à d'autres particules ou systèmes. D'autres particules élémentaires (le proton et le neutron par exemple) ont le même moment cinétique propre que l'électron. En mécanique quantique relativiste, la structure du groupe de Lorentz fait apparaître le moment cinétique propre de toute particule comme un attribut de cette particule, qui la définit au même titre que sa charge électrique et sa masse.

Nous nous intéressons ici au cas du spin 1/2, c'est-à-dire à un moment cinétique propre correspondant à des valeurs propres $j = 1/2, m = \pm 1/2$. De façon générale, on nomme *spin* d'une particule son moment cinétique *propre* ou *intrinsèque* par opposition à son moment cinétique orbital; le spin peut alors prendre toute la série des valeurs vues au chapitre 10 ($j = 0$ pour le méson π , $j = 1$ pour le photon ou le deutéron, $j = 3/2$ pour certaines particules élémentaires et certains noyaux, etc.).

Notre ambition principale est de nous familiariser avec le concept du spin 1/2. Il s'agit d'une grandeur véritablement quantique, et la représentation que chacun se fabrique pour ce concept est une affaire personnelle, comme le montre la figure 12.1. Nous reviendrons ensuite sur la relation entre moment cinétique et moment magnétique, pour aboutir, dans le dernier paragraphe, à un phénomène d'une grande importance pratique, la résonance magnétique.

L'hypothèse du spin de l'électron est due à Uhlenbeck et Goudsmit en 1925. Ils étaient tous deux très jeunes, puisque Uhlenbeck hésitait entre une carrière en physique et un poste d'historien, et Goudsmit n'avait pas encore passé son examen final. Dès qu'ils réalisent que leur hypothèse permet d'expliquer de nombreux faits expérimentaux alors incompris, ils en discutent avec leur professeur, P. Ehrenfest, qui les encourage à publier leur travail. Leur idée est reçue avec des sentiments très divers par la communauté physicienne. Bohr est très enthousiaste, alors que Pauli et Lorentz soulèvent de sérieuses objections. L'une d'entre elles est liée à la relativité. Si on modélise l'électron par une sphère dont l'énergie électrostatique est égale à son énergie de masse $m_e c^2$, on trouve un rayon de l'ordre de $e^2/(m_e c^2)$ et la vitesse

équatoriale de la sphère doit alors être beaucoup plus grande que la vitesse de la lumière pour assurer un moment cinétique égal à $\hbar/2$ (on obtient en fait $v_{\text{eq}} \sim c/\alpha = 137c$). Heureusement, on sait maintenant que cette objection n'est pas pertinente ; c'est simplement un argument parmi d'autres, qui montrent qu'une représentation classique du moment cinétique intrinsèque de l'électron est impossible. Le spin est un concept entièrement quantique.

1 Espace de Hilbert du spin 1/2

Le degré de liberté associé au moment cinétique propre d'une particule se manifeste expérimentalement par l'existence des grandeurs physiques que sont les projections sur trois axes x, y, z de ce moment cinétique, ainsi que toute fonction de ces trois grandeurs. La propriété fondamentale d'une particule de spin 1/2 est que lors de la mesure de la projection de son moment cinétique propre, dorénavant appelé spin, suivant un axe quelconque, les seules modalités observées sont les deux valeurs $+\hbar/2$ et $-\hbar/2$.

De ce résultat expérimental découle le fait qu'en mesurant le carré de n'importe quelle composante du spin, on ne trouve qu'une seule valeur $\hbar^2/4$, avec probabilité un. Par conséquent, la mesure du carré du spin $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$ donne le résultat $S^2 = 3\hbar^2/4$, quel que soit l'état de spin de la particule. Tout état de spin est superposition linéaire de deux états de base et le degré de liberté de spin se décrit dans un espace de Hilbert à *deux dimensions* : $\mathcal{E}_{\text{spin}}$.

1.1 Observables de spin

Soit $\hat{\mathbf{S}}$ l'observable vectorielle spin, c'est-à-dire un ensemble de trois observables $\{\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z\}$. Ces trois observables ont les relations de commutation d'un moment cinétique :

$$\hat{\mathbf{S}} \times \hat{\mathbf{S}} = i\hbar \hat{\mathbf{S}} \quad . \quad (12.1)$$

Chacune des observables $\hat{S}_x, \hat{S}_y$ et $\hat{S}_z$ a pour valeurs propres $\pm\hbar/2$. L'observable $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$ est proportionnelle à l'identité dans $\mathcal{E}_{\text{spin}}$ avec pour valeur propre $3\hbar^2/4$.

1.2 Représentation dans une base particulière

Choisissons une base d'états où $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$ sont diagonaux, que nous notons $\{|+\rangle, |-\rangle\}$:

$$\hat{S}_z|+\rangle = \frac{\hbar}{2}|+\rangle \quad \hat{S}_z|-\rangle = -\frac{\hbar}{2}|-\rangle \quad \hat{S}^2|\pm\rangle = \frac{3\hbar^2}{4}|\pm\rangle \quad . \quad (12.2)$$

Dans la notation du chapitre 10, les états $|\pm\rangle$ seraient $|j = 1/2, m = \pm 1/2\rangle$. L'action de $\hat{S}_x$ et $\hat{S}_y$ sur les éléments de cette base s'écrit (voir Eq. (10.17)) :

$$\hat{S}_x|+\rangle = \hbar/2|-\rangle \quad \hat{S}_x|-\rangle = \hbar/2|+\rangle \quad (12.3)$$

$$\hat{S}_y|+\rangle = i\hbar/2|-\rangle \quad \hat{S}_y|-\rangle = -i\hbar/2|+\rangle \quad (12.4)$$

Un état de spin quelconque $|\Sigma\rangle$ s'écrit :

$$|\Sigma\rangle = \alpha|+\rangle + \beta|-\rangle \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad (12.5)$$

Les probabilités de trouver $+\hbar/2$ et $-\hbar/2$ dans une mesure de S_z sur cet état sont $P(+\hbar/2) = |\alpha_+|^2$, $P(-\hbar/2) = |\alpha_-|^2$.

1.3 Représentation matricielle

Il est commode d'utiliser une représentation matricielle pour les vecteurs d'état et les observables ci-dessus :

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad , \quad |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad , \quad |\Sigma\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} \quad (12.6)$$

Nous pouvons utiliser les matrices de Pauli $\hat{\sigma} \equiv \{\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z\}$, introduites au chapitre 6 :

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (12.7)$$

qui satisfont aux relations de commutation :

$$\hat{\sigma} \times \hat{\sigma} = 2i \hat{\sigma} \quad (12.8)$$

Les observables de spin s'écrivent de la façon suivante :

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma} \quad (12.9)$$

Dans cette base, les états propres $|\pm\rangle_x$ de $\hat{S}_x$ et $|\pm\rangle_y$ de $\hat{S}_y$ sont :

$$|\pm\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix} \quad |\pm\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \end{pmatrix} \quad (12.10)$$

1.4 Etat de spin quelconque

Considérons l'état de spin le plus général $|\Sigma\rangle$. A un facteur de phase global près sans importance physique, cet état peut toujours s'écrire :

$$|\Sigma\rangle = e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2) |+\rangle + e^{i\varphi/2} \sin(\theta/2) |-\rangle ,$$

où $0 \leq \theta \leq \pi$ et $0 \leq \varphi < 2\pi$. Il est alors simple de vérifier que $|\Sigma\rangle$ est état propre avec la valeur propre $\hbar/2$ de l'opérateur $\hat{S}_{\mathbf{u}} = \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{S}}$, projection du spin sur l'axe de vecteur unitaire $\mathbf{u}$, d'angle polaire θ et d'azimut φ . On a en effet :

$$\mathbf{u} = \sin \theta \cos \varphi \mathbf{u}_x + \sin \theta \sin \varphi \mathbf{u}_y + \cos \theta \mathbf{u}_z \quad ,$$

soit, en notation matricielle :

$$\hat{S}_{\mathbf{u}} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ \sin \theta e^{i\varphi} & -\cos \theta \end{pmatrix} \quad .$$

Autrement dit, pour tout état $|\Sigma\rangle$ d'un spin 1/2, il existe un vecteur $\mathbf{u}$ tel que $|\Sigma\rangle$ est état propre de l'opérateur $\mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{S}}$, correspondant à la projection du spin sur la direction $\mathbf{u}$. Cette propriété remarquable ne se généralise pas à un spin plus élevé.

2 Description complète d'une particule de spin 1/2

Ce que nous venons de faire est parfaitement semblable à l'analyse phénoménologique du moment magnétique du chapitre 8. L'état spatial d'une particule de spin 1/2 dans l'espace à trois dimensions se décrit dans l'espace de Hilbert $\mathcal{E}_{\text{externe}}$ des fonctions de carré sommable sur l'espace à trois dimensions $\mathcal{L}^2(R^3)$, l'état de spin dans $\mathcal{E}_{\text{spin}}$ introduit ci-dessus.

2.1 Espace de Hilbert

L'espace de Hilbert complet est le produit tensoriel de ces deux espaces :

$$\mathcal{E}_H = \mathcal{E}_{\text{externe}} \otimes \mathcal{E}_{\text{spin}} \quad . \quad (12.11)$$

Tout élément $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_H$ s'écrit :

$$|\psi\rangle = |\psi_+\rangle \otimes |+\rangle + |\psi_-\rangle \otimes |-\rangle \quad , \quad (12.12)$$

où $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$ sont des éléments de $\mathcal{E}_{\text{externe}}$.

On note que les observables d'espace $\hat{A}_{\text{ext}}$ ($\hat{x}, \hat{p}$, etc) et les observables de spin $\hat{B}_{\text{sp}}$ (ex : $\hat{S}_x, \hat{S}_y$, etc.) agissent dans des espaces différents et commutent. Le produit (tensoriel) de deux telles observables est défini par :

$$\left(\hat{A}_{\text{ext}} \otimes \hat{B}_{\text{sp}} \right) (|\psi_\sigma\rangle \otimes |\sigma\rangle) = \left(\hat{A}_{\text{ext}} |\psi_\sigma\rangle \right) \otimes \left(\hat{B}_{\text{sp}} |\sigma\rangle \right) \quad \sigma = \pm \quad . \quad (12.13)$$

2.2 Représentation des états et observables

Il y a plusieurs représentations possibles des états, accompagnées de représentations correspondantes des observables, dont l'utilisation peut être plus ou moins commode suivant le problème considéré.

Représentation « hybride ». L'état est représenté par un vecteur de $\mathcal{E}_{\text{spin}}$ dont les composantes sont des fonctions de carré sommable :

$$\psi_+(\mathbf{r}, t)|+\rangle + \psi_-(\mathbf{r}, t)|-\rangle \quad . \quad (12.14)$$

Rappelons la signification physique de cette représentation : $|\psi_+(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r$ (resp. $|\psi_-(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r$) est la probabilité de trouver la particule dans un voisinage d^3r du point $\mathbf{r}$ avec $+\hbar/2$ (resp. $-\hbar/2$) comme projection de son spin suivant z .

Un opérateur dans $\mathcal{E}_{\text{externe}}$ agit sur les fonctions $\psi_{\pm}(\mathbf{r}, t)$, un opérateur de spin agit sur les vecteurs $|+\rangle$ et $|-\rangle$ suivant (12.2), (12.3) et (12.4), et les produits d'opérateurs $\hat{A}_{\text{ext}} \otimes \hat{B}_{\text{sp}}$ se déduisent de (12.13).

Fonction d'onde « à deux composantes ». Le vecteur d'état est alors représenté sous la forme :

$$\begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}, t) \\ \psi_-(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} . \quad (12.15)$$

L'interprétation physique de ψ_+ et ψ_- comme amplitudes de probabilité du couple de variables aléatoires $(\mathbf{r}, S_z)$ est la même que ci-dessus.

États atomiques. Dans bon nombre de problèmes de physique atomique, il est commode d'utiliser les nombres quantiques usuels n, ℓ, m pour la classification des états $|n, \ell, m\rangle$ qui forment une base de $\mathcal{E}_{\text{externe}}$. L'introduction du spin se fait dans l'espace engendré par la famille $\{|n, \ell, m\rangle \otimes |\sigma\rangle\}$, où le nombre quantique de spin prend les deux valeurs ± 1 . Il est commode d'utiliser la notation compacte :

$$|n, \ell, m, \sigma\rangle \equiv |n, \ell, m\rangle \otimes |\sigma\rangle , \quad (12.16)$$

où les états d'un électron sont décrits par *quatre* nombres quantiques. L'action des opérateurs d'espace sur les états $|n, \ell, m\rangle$ étant connue (chapitre 11), l'action des opérateurs généraux sur les états $|n, \ell, m, \sigma\rangle$ se déduit immédiatement des considérations développées plus haut.

3 Moment magnétique de spin

Nous avons déjà indiqué au chapitre 10 comment la relation entre moment cinétique et moment magnétique d'un système donné permet un test quantitatif de la théorie du moment cinétique. Cette relation reste valable pour le degré de liberté de spin et elle conduit à une preuve directe de l'existence de moments cinétiques demi-entiers.

3.1 Expérience de Stern et Gerlach

Au moment cinétique de spin d'une particule correspond un moment magnétique qui lui est proportionnel :

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \gamma \hat{\mathbf{S}} = \mu_0 \hat{\boldsymbol{\sigma}} , \quad (12.17)$$

avec $\mu_0 = \gamma\hbar/2$. Cette proportionnalité est fondamentale. Elle implique les relations de commutation entre les composantes du moment magnétique que nous avons établies phénoménologiquement dans l'étude de l'expérience de Stern et Gerlach au chapitre 8. Rappelons que cette expérience donne directement accès à la nature du moment cinétique de l'atome considéré. En effet la déviation des faisceaux est proportionnelle à μ_z , donc à J_z . Si le moment magnétique de l'atome est dû à un moment cinétique orbital, on doit observer un nombre impair de taches. L'observation d'un clivage en un nombre pair de taches, deux pour les atomes monovalents comme l'argent, est une preuve de l'existence de moments cinétiques demi-entiers.

3.2 Effet Zeeman anormal

Plongeons un atome, préparé dans un niveau d'énergie E et de moment cinétique j , dans un champ magnétique $\mathbf{B}$ parallèle à l'axe z . L'énergie potentielle magnétique s'écrit :

$$\hat{W} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B} \quad . \quad (12.18)$$

Le niveau correspondant est clivé en $2j + 1$ niveaux d'énergies respectives :

$$E - \gamma\hbar B_0 m \quad , \quad m = -j, \dots, j$$

Il se produit alors une démultiplication correspondante pour chaque raie observée dans le spectre. On sait que j doit être entier si tous les moments cinétiques sont des moments cinétiques orbitaux (c'est-à-dire interprétables de façon classique). Or, si j est entier, $2j + 1$ est impair et l'on s'attend à un clivage de chaque niveau en un nombre impair de sous-niveaux. L'étude du clivage des raies atomiques sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, observé pour la première fois par Zeeman dans la période 1896–1903, montre que dans de très nombreux cas, et en particulier pour les atomes alcalins, ce n'est pas le cas : il y a clivage des niveaux en un nombre pair de sous-niveaux !

Convaincu dès 1845 qu'il y avait une relation étroite entre les phénomènes optiques et magnétiques, Faraday, dans une des dernières expériences de sa vie, en 1862, avait tenté de mettre en évidence l'influence de champs magnétiques sur le rayonnement. Plusieurs problèmes techniques l'empêchèrent d'obtenir un résultat positif. Ce n'est qu'en 1896 que ces expériences furent reprises avec succès par Zeeman. Déjà, à partir de considérations classiques, les théoriciens de l'époque, en particulier H.A. Lorentz, prévoyaient un clivage en un nombre impair de raies (1 – pas de clivage – ou 3). C'est ce qu'observa d'abord Zeeman sur les spectres du cadmium et du zinc. La découverte, sur le sodium en particulier, de ce qu'on appela alors l'« effet Zeeman anormal », c'est-à-dire un nombre pair de raies, demeura pendant plus de 25 ans un véritable défi à la communauté scientifique, totalement perplexe devant le phénomène. Il fallut attendre, après des à-coups innombrables, les années 1925–1926, avec les idées de Pauli, d'Uhlenbeck et de Goudsmit, pour que l'introduction de la théorie du spin de l'électron clarifie complètement

ce problème, et que l'effet Zeeman dit « anormal » apparaisse au contraire comme découlant de la nature des choses.

3.3 Moment magnétique d'une particule élémentaire

L'électron, le proton et le neutron ont un spin 1/2. Le moment magnétique de spin correspondant est relié au spin $\mathbf{s}$ par la relation $\hat{\boldsymbol{\mu}} = \gamma \hat{\mathbf{s}}$. L'expérience donne les valeurs suivantes des rapports gyromagnétiques :

$$\begin{array}{ll} \text{électron} & \gamma \simeq 2\gamma_0 = -q/m_e , \\ \text{proton} & \gamma \simeq +2,79 \, q/m_p , \\ \text{neutron} & \gamma \simeq -1,91 \, q/m_p . \end{array}$$

Les valeurs possibles des résultats de mesure d'une composante de ces moments magnétiques sont alors :

$$\begin{array}{ll} \text{électron} & \mu_z = \pm\mu_B = \mp q\hbar/2m_e , \\ \text{proton} & \mu_z = \pm 2,79 \, q\hbar/2m_p , \\ \text{neutron} & \mu_z = \pm 1,91 \, q\hbar/2m_p . \end{array}$$

La quantité $\mu_B = -9,274 \, 10^{-24} \, \text{J T}^{-1}$ est appelée magnéton de Bohr. La quantité $\mu_N = q\hbar/2m_p = 5,051 \, 10^{-27} \, \text{J T}^{-1}$ est appelée magnéton nucléaire.

La théorie relativiste de l'électron, due à Dirac, prédit pour la valeur du moment magnétique de l'électron :

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = g_e \left(\frac{q}{2m_e} \right) \hat{\mathbf{s}} \quad \text{avec} \quad g_e = 2 \quad .$$

La valeur trouvée expérimentalement pour le *facteur gyromagnétique* de l'électron coïncide presque avec cette prédiction. On peut rendre compte de la différence entre le résultat expérimental et la prédiction de l'équation de Dirac en prenant en compte le couplage entre l'électron et le champ électromagnétique quantifié (théorie de l'électrodynamique quantique). C'est là une des réussites les plus spectaculaires de la physique fondamentale, les valeurs expérimentale et théorique du facteur gyromagnétique étant en accord dans la limite des possibilités expérimentales (précision des mesures) et théoriques (capacité des ordinateurs). On a à l'heure actuelle pour l'électron, en posant $g_e = 2(1 + a)$:

$$a^{\text{theo.}} = 0,001 \, 159 \, 652 \, \underline{200} \, (40) \quad (12.19)$$

$$a^{\text{exp.}} = 0,001 \, 159 \, 652 \, \underline{193} \, (10) \quad (12.20)$$

les erreurs entre parenthèses portant sur les deux derniers chiffres. Les coefficients +2,79 et -1,91 du proton et du neutron sont dus à la structure interne de ces particules. Mesurés avec une grande précision par résonance magnétique : $\mu_p/\mu_N = 2,792 \, 847 \, \underline{386} \, (63)$ et $\mu_n/\mu_N = -1,913 \, 042 \, \underline{75} \, (45)$, ils sont calculés à 10 % près dans le modèle des quarks.

4 Variables d'espace et de spin non corrélées

Dans la plupart des situations physiques, l'expérience de Stern et Gerlach par exemple, il y a en principe *corrélation* des variables d'espace et de spin. Ainsi, en physique atomique, nous n'avons étudié au chapitre 11 qu'une première approximation de l'atome d'hydrogène où nous avons négligé l'influence du spin. Inclure la variable σ dans (12.16) entraîne dans cette approximation que les niveaux d'énergie des états $|n, \ell, m, +\rangle$ et $|n, \ell, m, -\rangle$ sont dégénérés. Dans la réalité, des corrections à cette approximation apparaissent, comme la *structure fine* de l'atome d'hydrogène, abordée au chapitre 13 et due à l'interaction entre le moment magnétique intrinsèque de l'électron et le champ électromagnétique créé par le proton. La dégénérescence en énergie est alors partiellement levée et les nouveaux états propres de l'hamiltonien sont des combinaisons linéaires des états de départ $|n, \ell, m, \sigma\rangle$. En d'autres termes, dans un niveau d'énergie fixée, la fonction d'onde spatiale de l'électron dépend de son état de spin et les deux variables aléatoires $\mathbf{r}$ et S_z sont corrélées.

Toutefois, cette corrélation est souvent extrêmement faible. Dans ce cas, les deux variables aléatoires $\mathbf{r}$ et S_z peuvent être considérées comme indépendantes et leur loi de probabilité est factorisée. Une telle situation physique sera représentée par un vecteur d'état factorisé :

$$\Phi(\mathbf{r}, t) \begin{pmatrix} \alpha_+(t) \\ \alpha_-(t) \end{pmatrix} \quad (12.21)$$

Si l'on fait dans ce cas des mesures de spin, les résultats seront indépendants de la position de la particule. Les seules observables qui interviennent sont des matrices hermitiennes 2×2 à coefficients numériques (dépendant éventuellement du temps).

De tels cas se produiront en pratique, en particulier dans les expériences de résonance magnétique nucléaire, et on emploiera le langage *état de spin du proton* et non *état du proton*, puisque la position du proton ne jouera aucun rôle dans l'expérience considérée.

5 La résonance magnétique

Nous avons indiqué dans le paragraphe qui précède la relation fondamentale entre moment cinétique et moment magnétique $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J}$. La détermination de la constante de proportionnalité γ est un enjeu pratique considérable. Pour des objets fondamentaux comme l'électron ou le proton, sa mesure précise constitue un test crucial des théories décrivant ces particules. Pour des noyaux plus complexes intervenant dans des molécules, la valeur de γ fournit des renseignements précieux sur l'environnement et les liaisons chimiques en jeu dans ces molécules.

Nous allons décrire ci-dessous comment effectuer une mesure précise de γ . Comme bien souvent en physique, il s'agit de tirer parti d'un phénomène de

résonance. Nous reviendrons ensuite plus longuement sur les applications de cette résonance magnétique, électronique ou nucléaire suivant les cas.

5.1 Précession de Larmor dans un champ magnétique fixe B_0

Choisissons l'axe z parallèle au champ $\mathbf{B}_0$. Si l'on ne se préoccupe pas des variables spatiales (voir § 4), l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}_0 = -\mu_0 B_0 \hat{\sigma}_z . \quad (12.22)$$

Posons :

$$-\mu_0 B_0 / \hbar = \omega_0 / 2 \quad , \quad \text{soit} \quad \omega_0 = -\gamma B_0 \quad . \quad (12.23)$$

Les états propres de $\hat{H}$ sont les états propres $|+\rangle$ et $|-\rangle$ de $\hat{\sigma}_z$.

Considérons un état quelconque $|\psi(t)\rangle$ tel que $|\psi(0)\rangle = \alpha|+\rangle + \beta|-\rangle$ avec $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Son évolution au cours du temps est :

$$|\psi(t)\rangle = \alpha e^{-i\omega_0 t/2} |+\rangle + \beta e^{i\omega_0 t/2} |-\rangle . \quad (12.24)$$

La valeur moyenne $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$ vaut :

$$\langle \mu_x \rangle = 2\mu_0 \operatorname{Re} (\alpha^* \beta e^{i\omega_0 t}) = C \cos(\omega_0 t + \varphi) \quad (12.25)$$

$$\langle \mu_y \rangle = 2\mu_0 \operatorname{Im} (\alpha^* \beta e^{i\omega_0 t}) = C \sin(\omega_0 t + \varphi) \quad (12.26)$$

$$\langle \mu_z \rangle = \mu_0 (|\alpha|^2 - |\beta|^2) \quad (12.27)$$

où C et φ sont respectivement le module et la phase du nombre complexe $\alpha^* \beta$. Nous retrouvons la précession de Larmor que nous avons présentée pour un moment cinétique quelconque au chapitre 10, § 4.2. La projection $\langle \mu_z \rangle$ du moment magnétique sur l'axe du champ est indépendant du temps et la composante de $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$ perpendiculaire à $\mathbf{B}$ tourne à vitesse angulaire ω_0 . Le fait que $\langle \mu_z \rangle$ soit une constante du mouvement est une conséquence de la relation de commutation $[\hat{H}, \hat{\mu}_z] = 0$ et du théorème d'Ehrenfest.

On en déduit une méthode simple pour mesurer la pulsation ω_0 . On place une bobine dans un plan parallèle à $\mathbf{B}_0$ et on prépare une assemblée macroscopique de spins, tous dans le même état $|\psi(0)\rangle$. La précession de $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$ à la pulsation ω_0 provoque une variation périodique du flux magnétique dans la bobine, donc un courant induit mesurable de même pulsation. Cette méthode est toutefois moins précise que la technique de résonance magnétique que nous allons maintenant présenter.

5.2 Superposition d'un champ fixe et d'un champ tournant

Une technique, inventée par Rabi dans les années 1930, permet la mesure très précise de ω_0 grâce à un phénomène de résonance. Plaçons le moment magnétique dont on souhaite mesurer le rapport gyromagnétique γ dans un champ B_0 connu, et superposons un champ B_1 faible, tournant dans le plan xy à la vitesse angulaire ω ajustable. Un tel champ peut se construire au moyen

de deux bobines placées le long de x et y , alimentées en courant alternatif de pulsation ω et déphasées de $\pi/2$ (on travaille en l'occurrence à des fréquences hertziennes). Nous voulons montrer qu'à résonance, c'est-à-dire pour $\omega = \omega_0$, le spin bascule entre les deux états possibles $|\pm\rangle$. Notons que ce calcul, caractéristique d'un système à deux niveaux, est semblable à celui effectué pour traiter le maser à ammoniac au chapitre 6.

L'hamiltonien a maintenant la forme suivante :

$$\hat{H} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B} = -\mu_0 B_0 \hat{\sigma}_z - \mu_0 B_1 \cos \omega t \hat{\sigma}_x - \mu_0 B_1 \sin \omega t \hat{\sigma}_y \quad . \quad (12.28)$$

Posons :

$$|\psi(t)\rangle = a_+(t)|+\rangle + a_-(t)|-\rangle \quad . \quad (12.29)$$

L'équation de Schrödinger mène, pour les coefficients $a_{\pm}(t)$, au système différentiel :

$$i\dot{a}_+ = \frac{\omega_0}{2} a_+ + \frac{\omega_1}{2} e^{-i\omega t} a_- \quad (12.30)$$

$$i\dot{a}_- = \frac{\omega_1}{2} e^{i\omega t} a_+ - \frac{\omega_0}{2} a_- \quad (12.31)$$

où nous avons posé $\mu_0 B_0/\hbar = -\omega_0/2$, $\mu_0 B_1/\hbar = -\omega_1/2$. Le changement de fonction $b_{\pm}(t) = \exp(\pm i\omega t/2) a_{\pm}(t)$ donne :

$$i\dot{b}_+ = -\frac{\omega - \omega_0}{2} b_+ + \frac{\omega_1}{2} b_- \quad (12.32)$$

$$i\dot{b}_- = \frac{\omega_1}{2} b_+ + \frac{\omega - \omega_0}{2} b_- \quad (12.33)$$

La transformation ci-dessus est la forme quantique d'un changement de référentiel qui fait passer du référentiel du laboratoire au référentiel tournant à la vitesse angulaire ω autour de l'axe z . Nous avons donc choisi une base de l'espace de Hilbert qui dépend du temps. Dans cette base, l'hamiltonien est indépendant du temps :

$$\hat{H} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 - \omega & \omega_1 \\ \omega_1 & \omega - \omega_0 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2}(\omega - \omega_0)\hat{\sigma}_z + \frac{\hbar}{2}\omega_1\hat{\sigma}_x \quad .$$

On vérifie que les équations (12.32,12.33) entraînent $\ddot{b}_{\pm} + (\Omega/2)^2 b_{\pm} = 0$ avec :

$$\Omega^2 = (\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2 \quad . \quad (12.34)$$

Supposons que le spin soit initialement dans l'état $|+\rangle$, soit $b_-(0) = 0$. On trouve alors :

$$b_-(t) = -\frac{i\omega_1}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \quad (12.35)$$

$$b_+(t) = \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) + i\frac{\omega - \omega_0}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \quad . \quad (12.36)$$

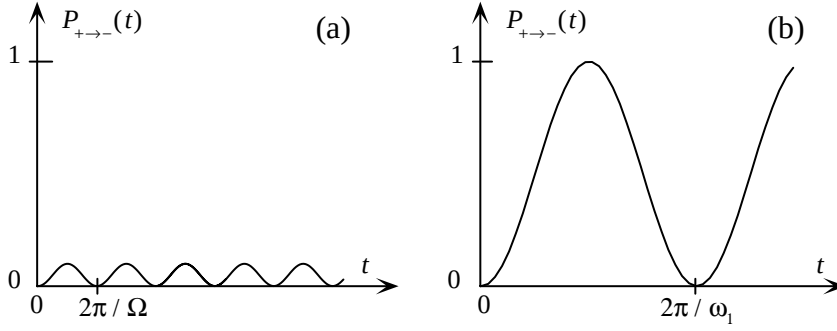


FIG. 12.2: Oscillation de Rabi (a) légèrement hors de la résonance $\omega - \omega_0 = 3\omega_1$; (b) à la résonance $\omega = \omega_1$.

La probabilité qu'une mesure de S_z au temps t donne le résultat $-\hbar/2$ est :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{+ \rightarrow -}(t) &= |\langle - | \psi(t) \rangle|^2 = |a_-(t)|^2 = |b_-(t)|^2 \\ &= \left(\frac{\omega_1}{\Omega} \right)^2 \sin^2 \left(\frac{\Omega t}{2} \right) . \end{aligned} \quad (12.37)$$

Cette formule, que l'on doit à Rabi, met clairement en évidence le phénomène de résonance recherché :

- Si la fréquence ω du champ tournant est choisie notablement différente de la fréquence ω_0 que l'on souhaite mesurer (plus précisément si $|\omega - \omega_0| \gg \omega_1$), alors la probabilité que « le spin bascule », c'est-à-dire que l'on mesure $S_z = -\hbar/2$, est très faible pour tout t .
- Si l'on choisit $\omega = \omega_0$, alors $\Omega = \omega_1$ et la probabilité de basculement du spin est égale à 1 aux temps $t_n = (2n + 1)\pi/\omega_1$ (n entier), même si l'amplitude du champ tournant $\mathbf{B}_1$ est très faible.
- Pour $|\omega - \omega_0| \sim \omega_1$, l'amplitude de probabilité oscille avec une amplitude maximale appréciable, mais inférieure à 1.

Nous avons tracé sur la figure 12.2 l'oscillation temporelle de la probabilité $\mathcal{P}_{+ \rightarrow -}$ en dehors de résonance et à résonance. Pour un champ magnétique typique de 1 Tesla, la fréquence de résonance est $\omega_e/2\pi \sim 28$ GHz pour un électron, et $\omega_p/2\pi \sim 43$ MHz pour un proton. Ces fréquences correspondent à des ondes centimétriques dans le cas électronique et décimétriques dans le cas nucléaire.

5.3 Expérience de Rabi

L'effet de résonance décrit ci-dessus a été compris en 1939 par Rabi. Il fournit une méthode très précise de mesure d'un moment magnétique. L'appareil de Rabi est la combinaison de deux déflecteurs de Stern et Gerlach avec leur champ magnétique dans des directions opposées (figure 12.3). Entre les

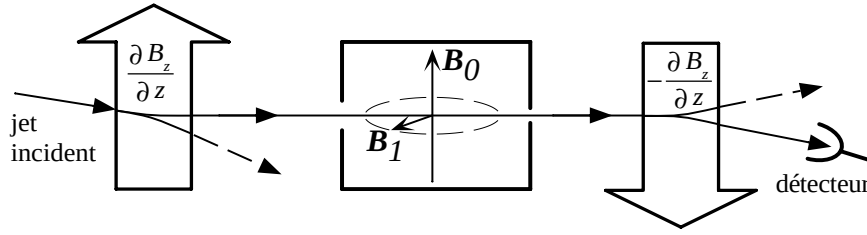


FIG. 12.3: Appareil développé par Rabi pour observer la résonance magnétique. En absence de résonance, toutes les particules émises dans l'état $|+\rangle$ atteignent le détecteur. Si la résonance se produit, les spins basculent entre les deux aimants et le signal décroît.

aimants de Stern et Gerlach, se trouve une zone où on superpose un champ uniforme $\mathbf{B}_0$ et un champ tournant $\mathbf{B}_1$, comme décrit ci-dessus.

Considérons d'abord l'effet des deux aimants de Stern et Gerlach en absence des champs $\mathbf{B}_0$ et $\mathbf{B}_1$. Une particule émise par la source dans l'état $|+\rangle$ est défléchie vers le haut, puis vers le bas, et atteint le détecteur. En présence des champs $\mathbf{B}_0$ et $\mathbf{B}_1$, cela n'est plus vrai. Si la fréquence ω du champ tournant est proche de la fréquence de Larmor ω_0 , le phénomène de résonance change la composante μ_z de la particule. Quand le spin bascule entre les deux aimants de Stern et Gerlach, la particule est défléchie vers le haut par chaque aimant et n'est pas détectée. Le signal enregistré par le détecteur en fonction de la fréquence du champ tournant présente donc une baisse sensible quand $\omega = \omega_0$ (fig. 12.4). Cela conduit à une mesure du rapport :

$$\frac{|\mu|}{j} = \frac{\hbar\omega_0}{B_0},$$

pour une particule de moment cinétique j . Cette mesure est tellement précise que la détermination de B_0 est la source principale d'erreur. En pratique, comme on le voit sur la figure 12.4, la fréquence ω est maintenue fixe et on varie le champ $\mathbf{B}_0$, ou, d'une manière équivalente, la pulsation ω_0 .

En 1933, Stern avait pu mesurer le moment magnétique du proton à 10 % près. Expérience difficile : les moments magnétiques nucléaires sont 1000 fois inférieurs aux moments magnétiques électroniques, il faut opérer sur des molécules H_2 ou HD , où les effets des électrons appariés s'annulent. Grâce à son dispositif de résonance, Rabi gagne, en 1939, un facteur 1000 en précision : la résonance est sélective en fréquence, la présence d'autres moments magnétiques n'est pas une gêne. Le résultat de Rabi frappe les esprits, il est accueilli comme un exploit. Stern fait remarquer qu'il atteint la limite théorique de précision, fixée par les relations d'incertitude. Hulthén, en annonçant l'attribution à Rabi du prix Nobel le 10 décembre 1944 à la radio de Stockholm, parle du « fantastique exploit d'avoir pu établir un contact radio avec les constituants ultimes de la matière, en découvrant leurs fréquences de

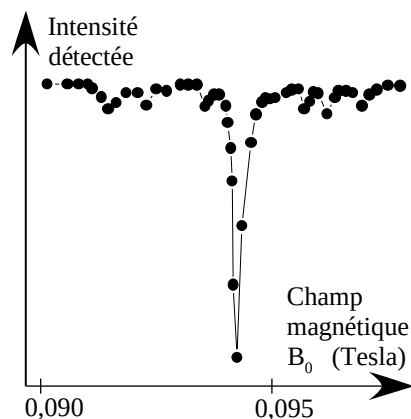


FIG. 12.4: Signal obtenu par Rabi avec un faisceau de molécules HD. On représente le signal enregistré sur le détecteur de la figure 12.3, en fonction du champ B_0 ($B_1 = 10^{-4}$ T, $\omega/2\pi = 4$ MHz).

réception ».

La grande percée des applications de la RMN vint avec les travaux de Felix Bloch à Stanford et de Edward Purcell au MIT en 1945. Grâce à la maîtrise des techniques de radiofréquences due au développement du radar pendant la deuxième guerre mondiale, Bloch et Purcell purent opérer non plus sur des faisceaux moléculaires mais directement sur de la matière condensée. On dispose alors d'un nombre macroscopique de spins, les signaux sont beaucoup plus intenses, les expériences beaucoup plus maniables. La résonance est observée en mesurant par exemple l'absorption de l'onde générant le champ tournant $\mathbf{B}_1$. La différence de population entre les deux états $|+\rangle$ et $|-\rangle$, nécessaire pour avoir un signal, résulte de l'équilibre thermodynamique. Dans un champ $B_0 = 1$ T, l'énergie magnétique d'un proton est $\mu_p B \sim 9 \cdot 10^{-8}$ eV et la différence de population entre les deux états de spin due au facteur de Boltzmann à température ambiante est $\pi_+ - \pi_- \sim 3 \cdot 10^{-6}$. Cette différence est petite, mais suffisante pour observer un signal raisonnable car on travaille avec des échantillons contenant un nombre macroscopique de spins (typiquement 10^{23}).

5.4 Applications de la résonance magnétique

Les applications de la résonance magnétique sont innombrables dans des domaines aussi variés que la physique de l'état solide et des basses températures, la chimie, la biologie ou la médecine. Par ses effets magnétiques, le spin joue le rôle de sonde locale au sein de la matière. La RMN a transformé l'analyse chimique et la détermination de la structure des molécules (voir par exemple la figure 12.5). Elle est devenue un outil de choix en biologie et a permis de faire des progrès considérables dans la connaissance des macromolécules, et, de façon générale, en biologie moléculaire. Depuis 1980, elle a également révolutionné le diagnostic médical et la physiologie. Elle permet de mesurer et de visualiser en trois dimensions et avec une précision spatiale inférieure

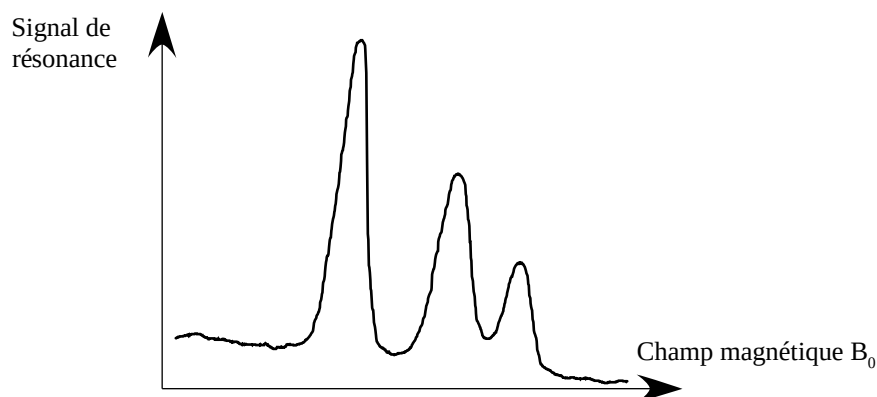


FIG. 12.5: Une des premières applications de la résonance magnétique nucléaire à la chimie : le signal de résonance obtenu avec les protons de la molécule d'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ consiste en une structure à trois pics. Ces pics sont associés respectivement aux trois protons du groupe CH_3 , aux deux protons du groupe CH_2 , et à l'unique proton du groupement OH . Le champ magnétique B_0 vaut $\sim 0,8$ T, et la courbe correspond à une variation totale de $7,5 \mu\text{T}$.

au millimètre la concentration en eau de la « matière molle » (muscles, cerveau,...) qui, au contraire des os, est difficile à observer aux rayons X. On étudie de cette manière le métabolisme des tissus vivants, on peut détecter des lésions internes, des tumeurs. Le spin nucléaire, objet de curiosité pour quelques physiciens illuminés des années 1940 et 1950, est devenu un des espoirs de la médecine d'aujourd'hui.

On peut désormais visualiser l'activité du cerveau vivant en temps réel. On parvient par exemple à localiser et à enregistrer la réponse du cortex cérébral visuel à une stimulation. Le pas suivant consiste, après avoir soumis un volontaire une séquence de stimulations, à demander au sujet de *penser au signal*. La réponse du cerveau, enregistrée par RMN, est *la même* que celle obtenue par stimulation ! Cela constitue une des premières preuves directes que nous pensons (ce qui est rassurant pour l'esprit...).

5.5 Rotation de 2π d'un spin $1/2$

Il semble évident, et découlant du sens commun géométrique, qu'une rotation de 2π d'un système autour d'un axe fixe est équivalente à l'identité. Cependant cela n'est pas vrai *stricto sensu* pour un spin $1/2$.

Reprenons le calcul du paragraphe § 5.1 et supposons qu'à $t = 0$ l'état du spin est $|+x\rangle$:

$$|\psi(t=0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + |-\rangle) \quad .$$

Le moment magnétique moyen, donné par (12.25), (12.26) et (12.27) est $\langle \mu \rangle = \mu_0 \mathbf{u}_x$. L'équation (12.24) donne l'évolution de cet état. Au bout du

temps $t = 2\pi/\omega_0$, classiquement, le système a précessé de 2π autour de $\mathbf{B}$. Quantiquement, on vérifie également que le moment magnétique est revenu à sa valeur initiale $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \mu_0 \mathbf{u}_x$. Qu'en est-il du vecteur d'état du spin ? On vérifie bien que $|\psi(t)\rangle$ est à nouveau état propre de $\hat{S}_x$ (ou de $\hat{\mu}_x$) avec valeur propre $+\hbar/2$, mais, surprise, ce vecteur d'état a *changé de signe* :

$$|\psi(t = 2\pi/\omega_0)\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + |-\rangle) = -|\psi(0)\rangle \quad .$$

Une rotation de 2π n'est donc pas équivalente à l'identité pour un spin 1/2. Seules les rotations de $4n\pi$ redonnent identiquement le vecteur d'état initial. Cette propriété s'entrevoit d'ailleurs sur la dépendance $e^{im\varphi}$ dans le cas des moments cinétiques orbitaux : l'application de $e^{im\varphi}$ pour $m = 1/2$ et $\varphi = 2\pi$ donnerait $e^{i\pi} = -1$.

Découverte dès l'introduction du spin 1/2 en 1926, cette particularité a constitué pendant plus de 50 ans un sujet de controverse ; cette phase du vecteur d'état acquise dans une rotation de 2π a-t-elle un sens physique, est-elle mesurable ? La réponse expérimentale, positive, n'a été donnée que dans les années 80 dans une série d'expériences remarquables¹. On fait passer les spins 1/2 dans un interféromètre à deux voies. Dans l'une des voies, on dispose un champ magnétique effectuant cette rotation de 2π . Le changement de signe de la fonction d'onde pour la voie ainsi modifiée se traduit par un décalage des franges d'interférences. Le fait qu'une rotation de 2π d'un spin 1/2 ne soit pas équivalente à l'identité, contrairement au sens commun, manifeste une fois encore que cette grandeur est proprement quantique.

Cette propriété du spin reflète une structure mathématique importante reliant les deux groupes SO (3) et SU (2). Voyons d'abord comment ces groupes apparaissent dans ce contexte. Les rotations dans l'espace R^3 forment le groupe bien connu SO (3). Chaque rotation $\mathcal{R}$ de R^3 peut se paramétrer par un vecteur unitaire $\mathbf{u}$ (l'axe orienté de la rotation) et un angle de rotation φ ($0 \leq \varphi \leq \pi$) autour de cet axe ; à chaque rotation $\mathcal{R} \equiv (\mathbf{u}, \varphi)$, on peut associer un *opérateur rotation* $\hat{M}(\mathcal{R})$ de $\mathcal{E}_{\text{spin}}$:

$$\hat{M}(\mathcal{R}) = \cos(\varphi/2)\hat{I} - i\sin(\varphi/2)\mathbf{u} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}$$

Cet opérateur rotation est unitaire ($\hat{M}\hat{M}^\dagger = \hat{M}^\dagger\hat{M} = \hat{I}$), de déterminant 1, et il donne le transformé $|\psi'\rangle$ d'un vecteur d'état $|\psi\rangle$ dans une rotation $\mathcal{R}$: $|\psi'\rangle = \hat{M}(\mathcal{R})|\psi\rangle$. On peut vérifier immédiatement cette propriété grâce au résultat (12.24) (cas particulier $\mathbf{u} = \mathbf{u}_z$, $\varphi = \omega_0 t$). On dit que le groupe formé par les matrices $\hat{M}(\mathcal{R})$ constitue une *représentation* du groupe des rotations. Le signe $-$ trouvé précédemment est la conséquence d'une propriété générale de cette représentation : il s'agit d'une représentation *projective*, c'est-à-dire que, pour deux rotations quelconques $\mathcal{R}$ et $\mathcal{R}'$, $\hat{M}(\mathcal{R}\mathcal{R}')$ n'est pas égale *stricto sensu* à $\hat{M}(\mathcal{R})\hat{M}(\mathcal{R}')$, mais peut en différer par un facteur de phase. En

¹A.W. Overhauser, A.R. Colla and S.A. Werner, Phys. Rev. Lett. **33**, 1237 (1974) ; **34**, 1472 (1975) ; **35**, 1053 (1975).

particulier, si on choisit $\mathcal{R} = \mathcal{R}' \equiv (\mathbf{u}_z, \pi)$, on trouve :

$$\mathcal{R} \mathcal{R}' = I_{R^3} \quad \text{mais} \quad \hat{M}(\mathcal{R}) \hat{M}(\mathcal{R}') = (-i\hat{\sigma}_z)(-i\hat{\sigma}_z) = -\hat{I}$$

Mathématiquement, on dit qu'il y a isomorphisme local entre des algèbres de des groupes $SO(3)$ et $SU(2)$, mais que par contre ces deux groupes ne sont pas globalement isomorphes (voir le cours de l'X d'A. Guichardet, *Groupes de Lie, représentations*, qui permet d'approfondir la compréhension de la nature mathématique des opérateurs et états propres du moment cinétique). Ce formalisme, qu'on appela plus tard *théorie des spineurs*, a été développé au début du siècle par le mathématicien Elie Cartan.

Pour en savoir plus

- En ce qui concerne le développement des idées ayant conduit au concept du spin, voir par exemple M. Jammer, *The conceptual development of Quantum Mechanics*, chapitre 3 (Mc Graw-Hill, New-York, 1956) ; G. Uhlenbeck, *Fifty years of spin*, Physics Today, juin 1976, p. 43.
- Quelques références concernant l'utilisation de la résonance magnétique nucléaire en chimie ou en biologie : M. Ptak, *Les prix Nobel 1991 : la consécration de la RMN*, La Recherche, décembre 1991 ; J.-M. Lhoste, *La structure des protéines « vue » par résonance magnétique nucléaire*, La Recherche, décembre 1991 ; I.L. Pykett, *Les applications médicales de la RMN*, Pour La Science, juillet 1982 ; B. Mazoyer, *Les nouveaux progrès de l'imagerie*, La Recherche, juillet-août 1996 ; Numéro spécial de Pour la Science, novembre 1992 : *Le cerveau et la pensée*.
- Pour la relation entre spin et théorie des groupes, voir par exemple E. Cartan, *Leçons sur la théorie des spineurs*, Paris (1937) ; repris en anglais : *The Theory of Spinors* (Hermann, Paris, 1966).

Exercices

1. Produit de matrices de Pauli. Montrer que :

$$\hat{\sigma}_j \hat{\sigma}_k = \delta_{j,k} + i\varepsilon_{j,k,\ell} \hat{\sigma}_\ell \quad (12.38)$$

où $\varepsilon_{j,k,\ell} = 1$ (resp. -1) si (j, k, ℓ) est une permutation paire (resp. impaire) de (x, y, z) , et $\varepsilon_{j,k,\ell} = 0$ autrement.

2. Algèbre des matrices de Pauli. Considérons les matrices de Pauli $\hat{\sigma}$, et deux vecteurs $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$. Montrer que :

$$(\hat{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\hat{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\hat{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) .$$

3. Moment cinétique de spin et moment cinétique orbital. Considérons une particule de spin $1/2$ dont l'état est $|\psi\rangle = \psi_+(\mathbf{r})|+\rangle + \psi_-(\mathbf{r})|-\rangle$. Soit $\hat{\mathbf{S}}$ l'observable de spin et $\hat{\mathbf{L}}$ l'observable de moment cinétique orbital. On

suppose que :

$$\begin{aligned}\psi_+(\mathbf{r}) &= R(r) \left(Y_{0,0}(\theta, \varphi) + \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{1,0}(\theta, \varphi) \right) , \\ \psi_-(\mathbf{r}) &= \frac{R(r)}{\sqrt{3}} (Y_{1,1}(\theta, \varphi) - Y_{1,0}(\theta, \varphi)) .\end{aligned}$$

- Quelle est la condition de normalisation sur $R(r)$?
- Quelles sont les probabilités de trouver $\pm \hbar/2$ dans une mesure de S_z ou de S_x ?
- Quels sont les résultats possibles d'une mesure de L_z ? Indiquer les probabilités correspondantes.

4. Origine géométrique des relations de commutation de $\hat{\mathbf{J}}$. La définition générale du moment cinétique $\hat{\mathbf{J}} = (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$ d'un système quantique est fondée sur la transformation de l'état de ce système lors d'une rotation. Plus précisément, on pose que dans une rotation d'axe $\mathbf{u}$ et d'angle infinitésimal $d\varphi$, le vecteur d'état $|\psi\rangle$ du système est changé en :

$$|\psi\rangle \longrightarrow \left(1 - i d\varphi \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{J}} + \dots \right) |\psi\rangle , \quad (12.39)$$

où les termes négligés sont au moins d'ordre $d\varphi^2$ (cf. exercice 1 du chapitre 5). Par ailleurs, une rotation géométrique d'axe $\mathbf{u}$ et d'angle $d\varphi$ dans l'espace euclidien à trois dimensions transforme un vecteur quelconque $\mathbf{V}$ en :

$$\mathbf{V} \longrightarrow \mathbf{V} + d\varphi \mathbf{u} \times \mathbf{V} + \dots$$

- On considère la succession des quatre rotations suivantes :
 - rotation autour de l'axe x d'angle $d\alpha$,
 - rotation autour de l'axe y d'angle $d\beta$,
 - rotation autour de l'axe x d'angle $-d\alpha$,
 - rotation autour de l'axe y d'angle $-d\beta$,
 On s'intéresse à la transformation géométrique qui en résulte, à l'ordre 2 inclus en $d\alpha$ et $d\beta$.
 - Justifier pourquoi les termes en $d\alpha^2$ et $d\beta^2$ ne contribuent pas.
 - Calculer le terme en $d\alpha d\beta$.
 - Montrer que la transformation résultant de la composition de ces quatre rotations infinitésimales est une rotation d'axe z et d'angle $-d\alpha d\beta$.
- On fait subir à un système quantique quelconque la succession de rotations décrite ci-dessus.
 - Ecrire l'état final du système en fonction de l'état initial $|\psi\rangle$, de $\hat{\mathbf{J}}$ et des angles $d\alpha$ et $d\beta$ (on se limitera à l'ordre deux en ces angles).

- (ii) En déduire qu'on est amené à poser $[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z$ pour assurer la cohérence de la définition (12.39).
- c. On considère un spin 1/2, que l'on fait tourner autour de l'axe z .
 - (i) Comment se transforme le vecteur d'état $|\psi\rangle = \alpha|+\rangle + \beta|-\rangle$ dans une rotation d'angle infinitésimal $d\varphi$?
 - (ii) Généraliser le résultat au cas d'un angle φ quelconque.
 - (iii) Relier ce résultat au phénomène de précession de Larmor discuté au paragraphe 5.1 de ce chapitre.

Chapitre 13

Addition des moments cinétiques, structure fine et hyperfine des raies atomiques

*Ce n'est pas une vérité tout à fait immédiate
que deux et deux sont quatre,
supposé que **quatre** signifie trois et un.*

Leibniz

En observant avec une résolution suffisante les raies atomiques, on s'aperçoit qu'elles ont en général une structure complexe et sont formées de groupes de raies voisines. L'étude de la structure *fine* et *hyperfine* des niveaux atomiques est un domaine particulièrement important tant sur le plan fondamental que sur celui des applications. L'origine de ces structures réside dans les interactions magnétiques de l'électron à l'intérieur de l'atome, et l'objet de ce chapitre est de décrire, sur quelques exemples, ce type d'interaction et les effets qui en résultent.

Cette étude nécessite un outil technique : l'addition, ou la composition, des moments cinétiques en mécanique quantique et la notion de moment cinétique total d'un système. Cette notion sert dans de multiples problèmes de physique et nous en donnons les éléments de base au § 1. Au § 2, nous décrivons l'interaction *spin - orbite* du moment magnétique propre de l'électron avec le champ magnétique créé par son mouvement orbital autour du noyau. Un exemple connu du clivage correspondant est le dédoublement de la raie jaune du sodium. Au § 3 enfin, nous décrivons l'interaction *hyperfine* entre les moments magnétiques de l'électron et du proton dans l'état fondamental de l'atome d'hydrogène. Cette interaction engendre un clivage responsable de la raie à 21 cm de l'hydrogène, dont l'étude et l'utilisation ont permis des progrès considérables en astrophysique.

1 Addition des moments cinétiques

1.1 L'opérateur moment cinétique total

En mécanique classique, on définit le moment cinétique *total* d'un système de deux (ou n) particules comme la somme

$$\mathbf{L}_{\text{tot}} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$$

des moments cinétiques de ces deux (ou n) particules.

De la même façon, considérons en mécanique quantique deux observables de moment cinétique $\hat{\mathbf{J}}_1$ et $\hat{\mathbf{J}}_2$ agissant dans des espaces de Hilbert différents $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$. Il pourra s'agir par exemple d'un système de deux particules : $\mathcal{E}_1$ (resp. $\mathcal{E}_2$) est alors l'espace $\mathcal{L}^2(R^3)$ des fonctions de carré sommable en $\mathbf{r}_1$ (resp. $\mathbf{r}_2$). Il pourra également s'agir d'une particule dans l'espace, $\mathcal{E}_1 = \mathcal{L}^2(R^3)$, pourvue d'un spin $1/2$, $\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_{\text{spin}}$.

L'espace de Hilbert du système global est le produit tensoriel :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2 \quad .$$

Par définition, l'observable *moment cinétique total* du système est :

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2 \equiv \hat{\mathbf{J}}_1 \otimes \hat{I}_2 + \hat{I}_1 \otimes \hat{\mathbf{J}}_2 , \quad (13.1)$$

où $\hat{I}_1$ (resp. $\hat{I}_2$) est l'opérateur identité dans $\mathcal{E}_1$ (resp. $\mathcal{E}_2$). Cette observable qui agit dans $\mathcal{E}$ est une observable de moment cinétique. En effet, elle satisfait les relations de commutation :

$$\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} = i\hbar \hat{\mathbf{J}} \quad (13.2)$$

car $\hat{\mathbf{J}}_1$ et $\hat{\mathbf{J}}_2$ commutent. Par conséquent, nous savons que nous pouvons diagonaliser simultanément $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$. Nous connaissons l'ensemble de leurs valeurs propres possibles : $\hbar^2 j(j+1)$ avec j entier ou demi entier pour $\hat{J}^2$, et $\hbar m$ avec $m = -j, -j+1, \dots, j$ pour $\hat{J}_z$, à j fixé,

On vérifiera que les quatre observables de moment cinétique :

$$\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$$

commutent. De plus, nous verrons au § 1.4 que cet ensemble forme un ECOC au sens du chapitre 10, § 2 ; leur base propre commune est donc unique. Notons $|j_1, j_2; j, m\rangle$ leurs vecteurs propres communs ; on a par définition :

$$\hat{J}_1^2 |j_1, j_2; j, m\rangle = j_1(j_1+1)\hbar^2 |j_1, j_2; j, m\rangle \quad (13.3)$$

$$\hat{J}_2^2 |j_1, j_2; j, m\rangle = j_2(j_2+1)\hbar^2 |j_1, j_2; j, m\rangle \quad (13.4)$$

$$\hat{J}^2 |j_1, j_2; j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j_1, j_2; j, m\rangle \quad (13.5)$$

$$\hat{J}_z |j_1, j_2; j, m\rangle = m\hbar |j_1, j_2; j, m\rangle \quad . \quad (13.6)$$

Comme au chapitre 10, nous omettons la présence d'autres nombres quantiques éventuels, qu'il serait facile mais encombrant d'écrire.

1.2 Base découplée et base couplée

L'espace $\mathcal{E}$ correspondant aux degrés de liberté associés au moment cinétique est engendré par la famille des états factorisés :

$$\{|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle\} \equiv \{|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\} .$$

Dans cette base, les observables $\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}$ sont diagonales. Plaçons-nous dans le sous-espace propre des deux observables $\hat{J}_1^2$ et $\hat{J}_2^2$ correspondant à des valeurs données de j_1 et j_2 . La dimension de ce sous-espace est $(2j_1+1)(2j_2+1)$ et nous souhaitons répondre à la question suivante :

Quels sont dans ce sous-espace les vecteurs propres de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$, et les valeurs propres correspondantes $j(j+1)\hbar^2$ et $m\hbar$?

Autrement dit, nous désirons effectuer dans chaque sous-espace propre de $\hat{J}_1^2$ et $\hat{J}_2^2$ un changement de base pour passer de la base propre *découplée*, commune à $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}\}$, à la base propre *couplée*, commune à $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$. Les valeurs propres de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ vont s'exprimer comme des fonctions de j_1, j_2, m_1 et m_2 . Une fois cette détermination des valeurs de j effectuée, nous exprimerons les états propres $|j_1, j_2; j, m\rangle$ en fonction des états $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$:

$$|j_1, j_2; j, m\rangle = \sum_{m_1 m_2} C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, m} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \quad (13.7)$$

$$C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, m} = \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j_1, j_2; j, m \rangle \quad (13.8)$$

Les coefficients $C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, m}$ du changement de base (13.7) sont appelés coefficients de Clebsch-Gordan.

1.3 Un cas particulier simple : l'addition de deux spins 1/2

Le cas de deux particules de spin 1/2 aura par la suite une importance particulière (raie à 21 cm, principe de Pauli, etc.). Nous le traiterons donc de manière élémentaire, avant d'aborder le problème du couplage de deux moments cinétiques de valeur quelconque.

L'espace de Hilbert du problème. Soit un système de deux particules de spin 1/2, par exemple l'électron et le proton d'un atome d'hydrogène, ou les deux électrons d'un atome d'hélium. Numérotions ces particules 1 et 2. L'espace de Hilbert du système est :

$$\mathcal{E}_H = \mathcal{E}_{\text{externe}}^1 \otimes \mathcal{E}_{\text{spin}}^1 \otimes \mathcal{E}_{\text{externe}}^2 \otimes \mathcal{E}_{\text{spin}}^2 \quad .$$

Notons $\mathcal{E}_s$ l'espace produit tensoriel des deux espaces de spin :

$$\mathcal{E}_s = \mathcal{E}_{\text{spin}}^1 \otimes \mathcal{E}_{\text{spin}}^2 \quad (13.9)$$

$\mathcal{E}_s$ est un espace à quatre dimensions engendré par la famille $\{|\sigma_1\rangle \otimes |\sigma_2\rangle\}$, $\sigma_1 = \pm, \sigma_2 = \pm$, que nous noterons plus simplement :

$$\{|+; +\rangle, |+; -\rangle, |-; +\rangle, |-; -\rangle\} \quad (13.10)$$

en posant $|\sigma_1\rangle \otimes |\sigma_2\rangle \equiv |\sigma_1 ; \sigma_2\rangle$. L'opérateur spin total est :

$$\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 \quad .$$

L'état le plus général (espace+spin) $|\psi\rangle$ de ce système de deux particules de spin $1/2$ s'écrit :

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \psi_{++}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|+ ; +\rangle + \psi_{+-}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|+ ; -\rangle \\ &+ \psi_{-+}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|- ; +\rangle + \psi_{--}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|- ; -\rangle \end{aligned} \quad (13.11)$$

Représentation matricielle. On peut utiliser une représentation matricielle des états et observables de spin pour ce système. Dans la base (13.10), un état est représenté par un vecteur colonne à 4 composantes. Les observables $\hat{S}_1$ et $\hat{S}_2$ (étendues à l'espace produit tensoriel), s'écrivent aisément à partir des matrices de Pauli, en utilisant une écriture par blocs 2×2 pour les matrices 4×4 :

$$\begin{aligned} \hat{S}_{1x} &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \vdots & \hat{I} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \hat{I} & \vdots & 0 \end{pmatrix} & \hat{S}_{2x} &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & \vdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & \vdots & \hat{\sigma}_x \end{pmatrix} \\ \hat{S}_{1y} &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \vdots & -i\hat{I} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ i\hat{I} & \vdots & 0 \end{pmatrix} & \hat{S}_{2y} &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_y & \vdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & \vdots & \hat{\sigma}_y \end{pmatrix} \\ \hat{S}_{1z} &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \hat{I} & \vdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & \vdots & -\hat{I} \end{pmatrix} & \hat{S}_{2z} &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_z & \vdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & \vdots & \hat{\sigma}_z \end{pmatrix} \end{aligned}$$

où $\hat{I}$ représente la matrice identité 2×2 .

Etats de spin total. Plaçons-nous dans $\mathcal{E}_s$ et notons $|S, M\rangle$ les états propres de $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$ avec les valeurs propres respectives $S(S+1)\hbar^2$ et $M\hbar$. Puisque $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$, la plus grande valeur possible pour M est $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$. L'état correspondant à cette valeur est unique, c'est l'état $|+ ; +\rangle$. De même, la plus petite valeur pour M est $-\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1$, et l'état propre correspondant est $|- ; -\rangle$.

Calculons l'action du carré du spin total sur ces deux vecteurs :

$$\begin{aligned} \hat{S}^2|+ ; +\rangle &= (\hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2)|+ ; +\rangle \\ &= \left(\frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{\hbar^2}{2}(\hat{\sigma}_{1x}\hat{\sigma}_{2x} + \hat{\sigma}_{1y}\hat{\sigma}_{2y} + \hat{\sigma}_{1z}\hat{\sigma}_{2z}) \right)|+ ; +\rangle \\ &= 2\hbar^2|+ ; +\rangle \quad . \end{aligned}$$

De même :

$$\hat{S}^2|-\ ; -\rangle = 2\hbar^2|-\ ; -\rangle \quad .$$

Les deux états $|+\ ; +\rangle$ et $|-\ ; -\rangle$ sont donc états propres de $\hat{S}^2$ avec la valeur propre $2\hbar^2$, ce qui correspond à un moment cinétique 1. Avec les notations du premier paragraphe, on a donc :

$$|s_1 = \frac{1}{2}, m_1 = \frac{1}{2}; s_2 = \frac{1}{2}, m_2 = \frac{1}{2}\rangle = |s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2}; S = 1, M = 1\rangle$$

et

$$|s_1 = \frac{1}{2}, m_1 = -\frac{1}{2}; s_2 = \frac{1}{2}, m_2 = -\frac{1}{2}\rangle = |s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2}; S = 1, M = -1\rangle \quad .$$

Puisque nous avons reconnu deux états associés à un moment cinétique 1 ($|S = 1, M = \pm 1\rangle$), cherchons le troisième état $|S = 1, M = 0\rangle$. Pour cela, utilisons la relation générale trouvée au chapitre 10 :

$$\hat{S}_-|j, m\rangle \propto |j, m-1\rangle \quad .$$

Nous obtenons :

$$\hat{S}_-|S = 1, M = 1\rangle = (\hat{S}_{1-} + \hat{S}_{2-})|+\ ; +\rangle \propto |-\ ; +\rangle + |+\ ; -\rangle \quad .$$

Après normalisation, nous obtenons l'état :

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

On vérifiera que cet état est bien état propre de $\hat{S}^2$ avec la valeur propre $2\hbar^2$.

Nous avons ainsi identifié un sous-espace de dimension 3 dans $\mathcal{E}_s$ correspondant à un moment cinétique total 1. Le sous-espace orthogonal, de dimension 1, est engendré par le vecteur :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|+\ ; -\rangle - |-\ ; +\rangle) \quad .$$

On vérifie immédiatement que ce vecteur est vecteur propre de $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$ avec la valeur propre 0.

Pour résumer, le spin total dans le cas $j_1 = j_2 = 1/2$ correspond à :

$$S = 1 \quad \text{ou} \quad S = 0$$

et les quatre états propres correspondants, qui forment une base de $\mathcal{E}_H$, sont :

$$|1, M\rangle \quad : \quad \begin{cases} |1, 1\rangle = |+\ ; +\rangle \\ |1, 0\rangle = (|+\ ; -\rangle + |-\ ; +\rangle)/\sqrt{2} \\ |1, -1\rangle = |-\ ; -\rangle \end{cases} \quad (13.12)$$

$$|0, 0\rangle \quad : \quad |0, 0\rangle = (|+\ ; -\rangle - |-\ ; +\rangle)/\sqrt{2} \quad . \quad (13.13)$$

Nous avons donc, pour ce cas particulier de deux spins 1/2, résolu le problème posé au § 1.2, en décomposant l'espace $\mathcal{E}_s$ de dimension $4 = 2 \times 2$ (produit de deux espaces de dimension 2) en une somme directe d'un espace de dimension 1 ($S = 0$) et un espace de dimension 3 ($S = 1$), soit $2 \times 2 = 1 + 3$.

Propriétés de symétrie. Les propriétés de symétrie suivantes seront importantes lorsque nous considérerons des particules identiques et appliquerons le principe de Pauli.

Les trois états $|1, M\rangle$ sont appelés collectivement *état triplet* du système de deux spins. Ils sont symétriques si l'on échange les valeurs des projections suivant z des spins des deux particules, σ_1 et σ_2 . L'état $|0, 0\rangle$ est appelé *état singulet*; il est antisymétrique dans cet échange. En termes mathématiques, si l'on définit dans $\mathcal{E}_s$ un opérateur de permutation $\hat{P}_{12}^s$ par la relation :

$$\hat{P}_{12}^s |\sigma_1 ; \sigma_2\rangle = |\sigma_2 ; \sigma_1\rangle \quad , \quad (13.14)$$

les états triplet et singulet sont états propres de cet opérateur :

$$\hat{P}_{12}^s |1, M\rangle = |1, M\rangle \quad \hat{P}_{12}^s |0, 0\rangle = -|0, 0\rangle \quad . \quad (13.15)$$

1.4 Addition de deux moments cinétiques quelconques

Nous souhaitons établir le résultat suivant :

Considérons deux observables de moment cinétique $\hat{\mathbf{J}}_1$ et $\hat{\mathbf{J}}_2$. Dans le sous-espace correspondant à des valeurs données j_1 et j_2 , les valeurs possibles pour le nombre quantique j associé au moment cinétique total $\hat{\mathbf{J}}$ sont :

$$j = |j_1 - j_2| \quad , \quad |j_1 - j_2| + 1 \quad , \quad \dots \quad , \quad j_1 + j_2 - 1 \quad , \quad j_1 + j_2 \quad .$$

Construction des états tels que $j = j_1 + j_2$. Remarquons pour commencer que tout vecteur $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ est état propre de $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$ avec la valeur propre $m\hbar$ et $m = m_1 + m_2$. On en déduit le résultat suivant :

Le vecteur $|j_1, j_2; j, m\rangle$ correspondant à $m = j_1 + j_2$ existe et est unique.

En effet, les valeurs maximales de m_1 et m_2 sont j_1 et j_2 , donc la valeur maximale de m est $m_{\max} = j_1 + j_2$. On en déduit que la valeur maximale de j est également $j_{\max} = j_1 + j_2$ puisque le nombre quantique m peut prendre toutes les valeurs $m = -j, -j + 1, \dots, j$ dans un sous-espace donné de $\hat{J}^2$.

Il y a un seul vecteur normalisé de l'espace de Hilbert qui satisfait la condition $m = m_{\max}$ (à un facteur de phase près) :

$$|j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = j_2\rangle \quad .$$

Ce vecteur est également un état propre de $\hat{J}^2$ avec la valeur propre $j(j+1)\hbar^2$ et $j = j_1 + j_2$, comme on peut le vérifier directement en utilisant l'expression suivante :

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-} + \hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+} + 2\hat{J}_{1z}\hat{J}_{2z} \quad .$$

Par conséquent, on peut écrire :

$$|j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2\rangle = |m_1 = j_1; m_2 = j_2\rangle \quad . \quad (13.16)$$

Remarque : Ici et dans ce qui suit, nous omettons les nombres quantiques j_1 et j_2 dans les membres de gauche et de droite de (13.16) ; ils sont implicites dans l'écriture : $|j, m\rangle \equiv |j_1, j_2; j, m\rangle$ et $|m_1; m_2\rangle \equiv |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$.

Comme au chapitre 10, nous définissons les opérateurs :

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_{1+} + \hat{J}_{2+} \quad \hat{J}_- = \hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-} .$$

On a :

$$\begin{aligned} \hat{J}_\pm |j, m\rangle &\propto |j, m \pm 1\rangle , \\ \hat{J}_{1\pm} |m_1; m_2\rangle &\propto |m_1 \pm 1; m_2\rangle \quad \hat{J}_{2\pm} |m_1; m_2\rangle \propto |m_1; m_2 \pm 1\rangle , \end{aligned}$$

où les coefficients de proportionnalité sont donnés en (10.17). A partir du vecteur $|j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2\rangle$, nous pouvons engendrer une série d'états $|j = j_1 + j_2, m'\rangle$ pour $m' = j_1 + j_2 - 1, \dots, -(j_1 + j_2)$ en appliquant de manière répétée l'opérateur $\hat{J}_-$. Par exemple, en utilisant les coefficients de normalisation donnés en (10.17), nous trouvons :

$$\begin{aligned} |\psi_a\rangle &= |j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2 - 1\rangle \\ &\propto \sqrt{j_1} |m_1 = j_1 - 1; m_2 = j_2\rangle + \sqrt{j_2} |m_1 = j_1; m_2 = j_2 - 1\rangle . \end{aligned} \quad (13.17)$$

Sous-espaces propres de $\hat{J}_z$. Une représentation graphique de la base découplée $|m_1; m_2\rangle$ est donnée à la figure 13.1. Dans le plan m_1, m_2 , chaque point représente un état de la base. Une valeur fixée de $m = m_1 + m_2$, correspondant à un sous-espace propre $\mathcal{E}(m)$ de $\hat{J}_z$, est représentée par une ligne droite pointillée. Le point situé en haut à droite correspond à l'état (13.16). Comme nous l'avons déjà noté, la dimension de ce sous-espace particulier $\mathcal{E}(j_1 + j_2)$ vaut 1. La ligne pointillée suivante correspond à $m = j_1 + j_2 - 1$, et le sous-espace correspondant $\mathcal{E}(j_1 + j_2 - 1)$ est de dimension 2 ; une base possible de ce sous-espace est :

$$|m_1 = j_1 - 1; m_2 = j_2\rangle \quad |m_1 = j_1; m_2 = j_2 - 1\rangle . \quad (13.18)$$

En général, la valeur propre $m\hbar$ de $\hat{J}_z$ est dégénérée, sauf si $m = \pm(j_1 + j_2)$.

Par construction, chaque sous-espace propre $\mathcal{E}(m)$ de $\hat{J}_z$ est invariant sous l'action des opérateurs hermitiens $\hat{J}_+ \hat{J}_-$ et $\hat{J}_- \hat{J}_+$. En effet $\hat{J}_+$ (resp. $\hat{J}_-$) augmente (resp. diminue) d'une unité la valeur de $m_1 + m_2$. En utilisant l'expression :

$$\hat{J}^2 = \frac{1}{2} \left(\hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+ \right) + \left(\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z} \right)^2 ,$$

on en déduit que $\mathcal{E}(m)$ est globalement invariant sous l'action de $\hat{J}^2$.

Construction de tous les état de la base couplée. La dimension totale de l'espace de Hilbert est $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$. A l'intérieur de cet espace, nous avons déjà identifié les $2j + 1$ vecteurs de la base couplée correspondant à

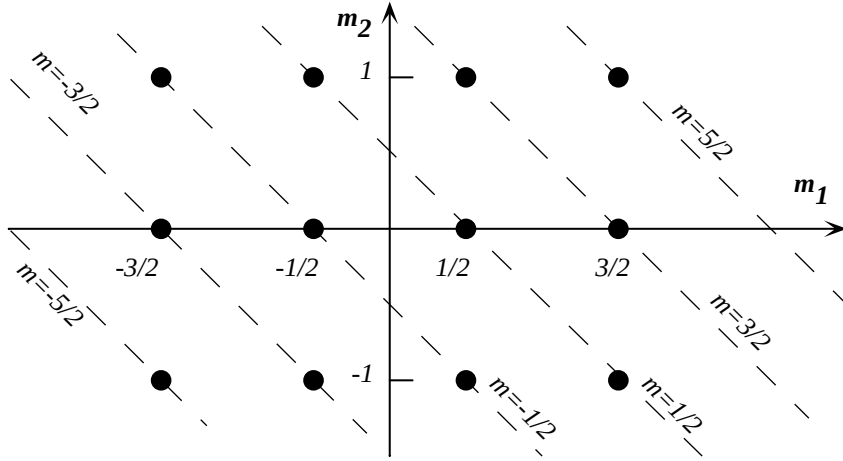


FIG. 13.1: Représentation de la base découplée $|m_1; m_2\rangle$. Les lignes pointillées représentent les sous-espaces propres $\mathcal{E}(m)$ de $\hat{J}_z$. Ces sous-espaces sont globalement invariants sous l'action de $\hat{J}^2$. Cette figure a été dessinée pour le cas particulier $j_1 = 3/2$ et $j_2 = 1$.

$j = j_1 + j_2$. Donnons maintenant le principe de la détermination de tous les autres vecteurs de la base couplée.

Considérons le sous-espace propre $\mathcal{E}(j_1 + j_2 - 1)$ de $\hat{J}_z$, dont une base possible est donnée en (13.18). Dans ce sous-espace, nous avons déjà identifié le vecteur $|\psi_a\rangle$ donné en (13.17), qui est par construction un vecteur propre de $\hat{J}_z$ et $\hat{J}^2$ avec les valeurs propres $(j_1 + j_2 - 1)\hbar$ et $(j_1 + j_2)(j_1 + j_2 + 1)\hbar^2$. Considérons le vecteur de $\mathcal{E}(j_1 + j_2 - 1)$ orthogonal à $|\psi_a\rangle$:

$$|\psi_b\rangle = \sqrt{j_2} |m_1 = j_1 - 1; m_2 = j_2\rangle - \sqrt{j_1} |m_1 = j_1; m_2 = j_2 - 1\rangle .$$

Puisque $\mathcal{E}(j_1 + j_2 - 1)$ est globalement invariant sous l'action de $\hat{J}^2$, nous pouvons diagonaliser cet opérateur à l'intérieur de $\mathcal{E}(j_1 + j_2 - 1)$, et la base propre correspondante est orthogonale. Nous savons que $|\psi_a\rangle$ est un vecteur propre de $\hat{J}^2$. Par conséquent $|\psi_b\rangle$, qui est orthogonal à $|\psi_a\rangle$, est également un vecteur propre de $\hat{J}^2$:

$$\hat{J}^2 |\psi_b\rangle = j(j+1)\hbar^2 |\psi_b\rangle , \quad (13.19)$$

et nous voulons déterminer la valeur de j . Nous savons d'une part que $\hat{J}_z |\psi_b\rangle = m\hbar |\psi_b\rangle$ avec $m = j_1 + j_2 - 1$; cela entraîne $j \geq j_1 + j_2 - 1$ puisqu'on a toujours $j \geq m$. D'autre part, on ne peut pas avoir $j = j_1 + j_2$, car ceci signifierait qu'il existe deux vecteurs indépendants ($|\psi_a\rangle$ et $|\psi_b\rangle$) correspondant aux mêmes valeurs de j et m (c'est-à-dire $j_1 + j_2$ et $j_1 + j_2 - 1$). Cela ne peut pas être vrai puisque (i) il n'y a qu'un vecteur correspondant à $j = m = j_1 + j_2$ et (ii) il y

a une correspondance bi-univoque, par l'intermédiaire de $\hat{J}_{\pm}$, entre les états associés à (j, m) et ceux associés à $(j, m \pm 1)$. Par conséquent, nous devons avoir $j = j_1 + j_2 - 1$ dans (13.19) :

$$|\psi_b\rangle \propto |j = j_1 + j_2 - 1, m = j_1 + j_2 - 1\rangle .$$

En appliquant de manière répétée l'opérateur $\hat{J}_-$ à $|\psi_b\rangle$, nous engendrons alors une nouvelle série d'états, repérés sous la forme $|j = j_1 + j_2 - 1, m'\rangle$.

Nous avons maintenant identifié tous les vecteurs dans les deux sous-espaces $\mathcal{E}(j_1 + j_2)$ et $\mathcal{E}(j_1 + j_2 - 1)$. Nous pouvons répéter la même opération pour le sous-espace $\mathcal{E}(j_1 + j_2 - 2)$ (qui est de dimension 3, avec deux vecteurs déjà identifiés), etc., jusqu'à ce que tous les états propres $|m_1; m_2\rangle$ aient été utilisés. Cela se produit lorsque nous atteignons un nombre quantique m tel que la dimension de $\mathcal{E}(m)$ est plus petite ou égale à la dimension de $\mathcal{E}(m + 1)$ ($m = -1/2$ pour les valeurs choisies en fig. 13.1). Au bout du compte, nous obtenons $2j_{\min} + 1$ séries d'états, avec $j_{\min} = \min(j_1, j_2)$. Les valeurs possibles pour j sont donc :

$$j = j_1 + j_2 \quad , \quad j = j_1 + j_2 - 1 \quad , \dots , \quad j = j_1 + j_2 - 2j_{\min} = |j_1 - j_2| .$$

Nous vérifions que les nombres de vecteurs des bases couplées et découplées coïncident puisque :

$$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = 2(j_1 + j_2) + 1 + 2(j_1 + j_2) - 1 + \dots + 2|j_1 - j_2| + 1 .$$

Mathématiquement, nous avons décomposé un espace de dimension $(2j_1 + 1) \times (2j_2 + 1)$ (produit tensoriel d'un espace de dimension $2j_1 + 1$ et d'un espace de dimension $2j_2 + 1$) en somme directe d'un espace de dimension $2(j_1 + j_2) + 1$, d'un espace de dimension $2(j_1 + j_2) - 1$, ..., etc.

En utilisant cette procédure générale, on peut déterminer les coefficients qui relient les vecteurs de la base découplée à ceux de la base couplée (coefficients de Clebsch-Gordan, définis en (13.7)). L'expression générale d'un coefficient de Clebsch-Gordan est compliquée¹. Nous ne donnerons ici que deux exemples, qui sont utiles dans de nombreux problèmes. Considérons d'abord le cas $j_2 = 1/2$. On trouve alors :

$$\begin{aligned} |j = j_1 + \frac{1}{2}, m\rangle &= \cos \theta_m |m + \frac{1}{2}; -\frac{1}{2}\rangle - \sin \theta_m |m - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\rangle \\ |j = j_1 - \frac{1}{2}, m\rangle &= \sin \theta_m |m + \frac{1}{2}; -\frac{1}{2}\rangle + \cos \theta_m |m - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\rangle \end{aligned}$$

avec :

$$\cos \theta_m = \sqrt{\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}} \quad \sin \theta_m = (-1)^{2(j_1 + m)} \sqrt{\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}} .$$

¹Voir par exemple A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton University Press, 1950).

Dans le cas particulier $j_1 = 1/2$, nous retrouvons les états triplet et singulet introduits en § 1.3.

Un autre cas souvent rencontré en pratique concerne l'addition de deux moment cinétiques unité : $j_1 = 1$ et $j_2 = 1$. Les valeurs possibles de j sont 2, 1, 0, et les vecteurs propres correspondants sont pour $j = 2$ (avec $\epsilon = \pm 1$) :

$$\begin{aligned} |j = 2, m = 2\epsilon\rangle &= |\epsilon; \epsilon\rangle \\ \sqrt{2} |j = 2, m = \epsilon\rangle &= |\epsilon; 0\rangle + |0; \epsilon\rangle \\ \sqrt{6} |j = 2, m = 0\rangle &= | + 1; -1\rangle + 2|0; 0\rangle + | - 1; +1\rangle . \end{aligned}$$

Pour $j = 1$, on trouve :

$$\begin{aligned} \sqrt{2} |j = 1, m = \epsilon\rangle &= |\epsilon; 0\rangle - |0; \epsilon\rangle \\ \sqrt{2} |j = 1, m = 0\rangle &= | + 1; -1\rangle - | - 1; +1\rangle , \end{aligned}$$

et l'état $j = 0$ est donné par :

$$\sqrt{3} |j = 0, m = 0\rangle = | + 1; -1\rangle - |0; 0\rangle + | - 1; +1\rangle .$$

1.5 Atomes monoélectroniques, notation des spectroscopistes

Dans l'étude de l'atome d'hydrogène au chapitre 11, nous avons négligé les effets de spin. La classification des états en tenant compte du spin de l'électron se fait par quatre nombres quantiques : $|n, \ell, m, \sigma\rangle$, $\sigma = \pm$. Les états $\sigma = \pm$ sont, dans cette approximation, dégénérés en énergie. L'interaction *spin-orbite* que nous décrirons plus loin lève cette dégénérescence, et nous verrons que les états propres de l'énergie sont états propres $|n, \ell, j, m\rangle$ du moment cinétique total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Leur énergie ne dépend pas du nombre quantique m_j donnant la projection sur z de $\mathbf{J}$, car l'hamiltonien est invariant par rotation. Dans le cas d'un électron de moment cinétique orbital ℓ , et de spin 1/2, les valeurs de j sont donc

$$j = \ell \pm 1/2 ,$$

sauf si $\ell = 0$ auquel cas $j = 1/2$.

On classe les états en fonction des nombres quantiques ci-dessus, la notation des spectroscopistes étant de rajouter, à droite du sigle $(n\ell)$ du chapitre 11, la valeur de j , par exemple :

$$\begin{aligned} 2p_{3/2} &\Leftrightarrow n = 2 , \quad \ell = 1 , \quad j = \frac{3}{2} = \ell + \frac{1}{2} \\ 3d_{3/2} &\Leftrightarrow n = 3 , \quad \ell = 2 , \quad j = \frac{3}{2} = \ell - \frac{1}{2} . \end{aligned}$$

2 Structure fine des atomes monovalents

Les principales raies des atomes monovalents apparaissent comme dédoublées. Un exemple est la raie jaune du sodium, correspondant à la transition

$3p \rightarrow 3s$. Elle est dédoublée en deux raies nommées respectivement D_1 et D_2 , de longueurs d'ondes $\lambda_1 \simeq 589,6$ nm et $\lambda_2 \simeq 589,0$ nm. Le même effet se produit pour l'hydrogène : une étude fine de la structure de la raie Lyman α , correspondant à la transition $2p \rightarrow 1s$, montre qu'elle est également dédoublée.

Ce dédoublement est dû à l'interaction spin-orbite : le premier niveau excité, qui a un moment cinétique orbital $\ell = 1$ (état p), est clivé en deux sous-niveaux par cette interaction. Un sous-niveau correspond à $j = 3/2$, l'autre à $j = 1/2$. Ce clivage est faible par rapport à l'effet principal, c'est-à-dire la différence en énergie entre les niveaux initiaux ($1s$ et $2p$ pour l'hydrogène). Le clivage $2p_{3/2} - 2p_{1/2}$ pour l'hydrogène est d'environ $4,5 \cdot 10^{-5}$ eV, correspondant à une fréquence de 10 GHz ; le clivage $3p_{3/2} - 3p_{1/2}$ pour le sodium vaut $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ eV (500 GHz).

L'origine physique de ce couplage spin-orbite se comprend à partir d'un argument classique. Modélisons l'atome d'hydrogène par un électron tournant avec une vitesse $\mathbf{v}$ autour du proton. Le proton est beaucoup plus lourd que l'électron et sera considéré au repos dans le référentiel du laboratoire. Il crée un champ électrostatique agissant sur l'électron :

$$\mathbf{E} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^3} \mathbf{r} . \quad (13.20)$$

Dans le référentiel propre de l'électron, le proton bouge à la vitesse $-\mathbf{v}$ et cela donne naissance à un champ magnétique

$$\mathbf{B} = -\mathbf{v} \times \mathbf{E}/c^2 = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2 r^3} \mathbf{L} . \quad (13.21)$$

La quantité $\mathbf{L} = m_e \mathbf{r} \times \mathbf{v}$ représente le moment cinétique de l'électron dans le référentiel du laboratoire. Pour obtenir (13.21), nous avons supposé que $|\mathbf{v}| \ll c$ et nous avons considéré uniquement les termes dominants en v/c . Le moment magnétique propre $\hat{\boldsymbol{\mu}}_s = -(q/m_e)\hat{\mathbf{S}}$ de l'électron interagit avec ce champ magnétique et cela donne naissance à l'énergie potentielle magnétique qui s'écrit dans le référentiel du laboratoire :

$$W_{\text{s.o.}} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} . \quad (13.22)$$

L'hamiltonien quantique associé est obtenu en remplaçant r , $\mathbf{L}$ et $\mathbf{S}$ par les opérateurs correspondants. Nous pouvons récrire cette expression en utilisant les unités naturelles de la physique atomique, c'est-à-dire le rayon de Bohr a_1 et l'énergie d'ionisation E_I , ainsi que la constante de structure fine α :

$$\hat{W}_{\text{s.o.}} = \alpha^2 E_I \left(\frac{a_1}{\hat{r}} \right)^3 \frac{\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}}{\hbar^2} . \quad (13.23)$$

Remarques

1. Cet effet est *relativiste*. On remarque sur (13.23) que a_1/r et $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}/\hbar^2$ étant de l'ordre de l'unité, le clivage spin-orbite est d'ordre $\alpha^2 \simeq (1/137)^2$ par rapport à l'effet principal. C'est bien un effet d'ordre v^2/c^2 , puisque $v/c \sim \alpha$.
2. Pour les états s ($\ell = 0$), le terme (13.23) s'annule. On montre cependant qu'il existe un déplacement relativiste des niveaux, appelé *terme de Darwin*, dont la valeur est :

$$W_D = \frac{\pi^2 e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} |\psi(0)|^2 .$$

Ce terme s'annule pour $\ell \neq 0$, puisque $\psi(0) = 0$ dans ce cas. Il ne contribue qu'aux ondes s .

Tous les termes ci-dessus s'obtiennent exactement et directement à partir de l'équation relativiste de Dirac. Quand on résout complètement le problème aux valeurs propres pour le mouvement coulombien au moyen de cette équation, on trouve que les états $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$ de l'hydrogène sont dégénérés, l'état $2p_{3/2}$ se trouvant 10 GHz au dessus d'eux. Expérimentalement, on mesure néanmoins un clivage entre les deux états $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$; c'est le *déplacement de Lamb*, du nom de son découvreur, de l'ordre de ~ 1 GHz. On peut rendre compte de ce clivage et le calculer avec une précision remarquable en prenant en compte la nature quantique du champ électromagnétique auquel est couplé l'électron. Ce calcul du déplacement de Lamb fut le premier succès spectaculaire de l'électrodynamique quantique.

Le clivage spin-orbite étant faible, on le calcule en utilisant la théorie des perturbations (chapitre 9). Pour le niveau $n = 2$ de l'atome d'hydrogène par exemple, nous devons diagonaliser la restriction de $W_{S.O.}$ (13.23) au sous-espace engendré par les six états $|n = 2, \ell = 1, m, \sigma\rangle$. Le couplage $\hat{W}_{S.O.}$ fait intervenir le produit scalaire $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ qui est diagonal dans la base $|n, \ell, j, m_j\rangle$ des états propres du moment cinétique total. Nous avons l'égalité :

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} \left((\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2 \right) = \frac{1}{2} \left(\hat{J}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2 \right) ,$$

dont les valeurs propres sont $(j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4)\hbar^2/2$. En utilisant (13.23), nous obtenons alors le clivage entre les niveaux $j = \ell + 1/2$ et $j = \ell - 1/2$ states (par exemple $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$) :

$$\Delta E(n, \ell) = E(j = \ell + 1/2) - E(j = \ell - 1/2) = (\ell + 1/2) A_{n, \ell} ,$$

avec :

$$A_{n, \ell} = \alpha^2 E_I \int |\psi_{n, \ell, m}(\mathbf{r})|^2 \left(\frac{a_1}{r} \right)^3 d^3 r .$$

On peut vérifier directement que cette quantité est indépendante de m , et que sa valeur numérique évaluée pour l'hydrogène coïncide avec le résultat

mesuré. Pour les autres atomes, on observe parfois des effets plus compliqués. Pour le sodium par exemple, il se produit une inversion de l'effet spin-orbite : $E(3d_{3/2}) > E(3d_{5/2})$. Cela provient d'un effet de cœur des électrons internes.

L'origine du dédoublement des niveaux p , comme celle du nombre pair de niveaux dans l'effet Zeeman « anormal », et de la classification de Mendeleïev (nombre pair d'électrons dans des couches) provient, évidemment, de l'existence du spin de l'électron, mêlée, dans le dernier cas, au principe de Pauli. Mais, dans l'accumulation des données spectroscopiques, il était presque impossible de deviner que l'apparition du nombre 2 dans des phénomènes si différents avait une cause commune. La découverte du spin et du principe de Pauli est véritablement une des étapes les plus difficiles de la mécanique quantique. Si difficile que les physiciens mirent longtemps à apprécier la portée et l'importance de ces notions. Pauli n'obtint le prix Nobel qu'en 1945 alors que ses contemporains, Heisenberg, Dirac, Schrödinger, avaient vu leurs travaux couronnés au début des années 1930. Notons qu'un calcul direct à partir des formules usuelles de la relativité restreinte donne une valeur double, donc un clivage deux fois trop grand et Pauli, à la fin de 1925, ne croyait pas au spin, appelant cette hypothèse une « hérésie » dans une correspondance avec Niels Bohr. Or, en mars 1926, L.H. Thomas remarqua que le référentiel propre de l'électron n'était pas un référentiel d'inertie, et qu'un calcul correct de changement de référentiel introduisait le facteur $1/2$ de la formule (13.22) (précession de Thomas²). Cela convainquit Pauli de la validité de la notion de spin.

Finalement, on s'explique la nomenclature *constante de structure fine* pour α qui gouverne l'ordre de grandeur des effets de structure fine. Ce nom avait été introduit en 1920 par Sommerfeld, qui avait calculé la structure fine de l'hydrogène dans le cadre de la vieille théorie des quanta, en considérant l'effet relativiste dû à l'excentricité des orbites. Son calcul donnait le bon résultat, mais ce n'était qu'une fâcheuse coïncidence due à la dégénérescence en ℓ des niveaux, propriété particulière à l'hydrogène.

3 Structure hyperfine ; raie à 21 cm de l'hydrogène

Un effet encore plus fin (clivage de l'ordre de $6 \cdot 10^{-6}$ eV) a d'importantes applications pratiques. Il s'agit de l'interaction magnétique entre les deux dipôles associés aux spins de l'électron et du proton :

$$\hat{\mu}_e = \gamma_e \hat{S}_e \quad \gamma_e = -q/m_e , \quad (13.24)$$

$$\hat{\mu}_p = \gamma_p \hat{S}_p \quad \gamma_p \simeq 2,79; q/m_p . \quad (13.25)$$

Cette interaction est appelée interaction spin-spin, ou encore interaction hyperfine. Nous ne traiterons son effet que dans l'état fondamental de l'atome d'hydrogène $n = 1, \ell = 0$.

²Voir par exemple J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, sect. 11.8 (Wiley, 1975).

3.1 Energie d'interaction

Nous négligeons ici les effets liés à la structure du proton, que nous traitons donc comme une particule ponctuelle. Le calcul du champ magnétique créé en un point $\mathbf{r}$ par un dipôle magnétique $\boldsymbol{\mu}_p$ localisé à l'origine, est un problème bien connu de magnétostatique³. Le résultat s'écrit :

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left(\boldsymbol{\mu}_p - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_p \cdot \mathbf{r})}{r^2} \mathbf{r} \right) + \frac{2\mu_0}{3} \boldsymbol{\mu}_p \delta(\mathbf{r}) . \quad (13.26)$$

L'hamiltonien d'interaction entre le moment magnétique de l'électron $\boldsymbol{\mu}_e$ et ce champ magnétique s'écrit :

$$\hat{W} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_e \cdot \hat{\mathbf{B}} .$$

Pour $\mathbf{r} \neq 0$, $\hat{W}$ se réduit à l'interaction dipôle-dipôle usuelle :

$$r \neq 0 \quad \hat{W}_{\text{dip}} = \frac{\mu_0}{4\pi \hat{r}^3} \left(\hat{\boldsymbol{\mu}}_e \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_p - \frac{3(\hat{\boldsymbol{\mu}}_e \cdot \hat{\mathbf{r}})(\hat{\boldsymbol{\mu}}_p \cdot \hat{\mathbf{r}})}{\hat{r}^2} \right) .$$

Cette interaction ne contribuera pas à notre calcul en raison de la propriété mathématique suivante : pour toute fonction $g(r)$ (avec $r = |\mathbf{r}|$) régulière en $r = 0$, l'intégrale angulaire donne :

$$\int g(r) W_{\text{dip}}(\mathbf{r}) d^3r = 0 . \quad (13.27)$$

En $\mathbf{r} = 0$, le champ (13.26) est singulier en raison de la contribution du terme proportionnel à $\delta(\mathbf{r})$. Cela conduit à *l'interaction de contact* :

$$\hat{W}_{\text{cont}} = -\frac{2\mu_0}{3} \hat{\boldsymbol{\mu}}_e \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_p \delta(\hat{\mathbf{r}}) .$$

L'origine de la singularité en $\mathbf{r} = 0$ est liée à notre hypothèse concernant la nature ponctuelle du proton. Elle entraîne que toutes les lignes de champ convergent vers le même point. Un calcul prenant en compte la taille finie du proton et la modification correspondante du champ conduit pratiquement au même résultat, car la taille du proton est très petite devant celle de la distribution de probabilité électronique associée à l'état 1s. Signalons que ce modèle ponctuel est exact pour le positronium, atome composé d'un électron et d'un positron, qui sont tous deux des objets ponctuels.

Nous prenons en compte ici l'interaction magnétique entre le spin de l'électron et celui du proton. Il y a également une contribution de l'interaction magnétique entre le spin du proton et le moment magnétique associé à la boucle de courant formée par l'électron. Ce moment magnétique est proportionnel au moment cinétique orbital $\mathbf{L}$. Dans la suite, nous nous intéresserons aux propriétés de l'état fondamental, pour lequel $\ell = 0$. Ce terme additionnel ne contribue donc pas.

³voir par exemple J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, sect. 5.6 (Wiley, 1975).

3.2 Théorie des perturbations

L'observable $\hat{W}$ ci-dessus agit sur les variables d'espace et sur les variables de spin. Nous considérons le niveau fondamental de l'atome d'hydrogène qui, à cause des états de spin, est un système à quatre états. Un état quelconque de ce sous-espace de dimension 4 s'écrit :

$$|\psi\rangle = \psi_{100}(\mathbf{r})|\Sigma\rangle, \quad (13.28)$$

où $\psi_{100}(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde spatiale de l'état fondamental trouvée au chapitre 11 : $\psi_{100}(\mathbf{r}) = e^{-r/a_1}/(\pi a_1^3)^{1/2}$. L'utilisation de la théorie des perturbations au premier ordre consiste à diagonaliser la restriction de $\hat{W}$ à ce sous-espace.

Nous procéderons en deux étapes. Nous traiterons d'abord les variables spatiales, ce qui donnera un opérateur agissant sur les variables de spin seules ; nous nous occuperons ensuite de ces dernières. Considérons :

$$\hat{H}_1 = \int \psi_{100}^*(\mathbf{r}) \hat{W} \psi_{100}(\mathbf{r}) d^3r .$$

La densité de probabilité de l'état fondamental $|\psi_{100}(\mathbf{r})|^2$ est isotrope. En raison de (13.27), la contribution de $\hat{W}_{\text{dip}}$ à $\hat{H}_1$ s'annule. Le terme de contact se calcule simplement :

$$\hat{H}_1 = -\frac{2\mu_0}{3} \hat{\boldsymbol{\mu}}_e \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_p |\psi_{100}(0)|^2 . \quad (13.29)$$

$\hat{H}_1$ est un opérateur n'agissant que sur les états de spin, et se met sous la forme :

$$\hat{H}_1 = \frac{A}{\hbar^2} \hat{\mathbf{S}}_e \cdot \hat{\mathbf{S}}_p, \quad (13.30)$$

où la constante A se déduit immédiatement des valeurs de γ_e , γ_p , et $\psi_{100}(0)$:

$$A = -\frac{2}{3} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{4}{a_1^3} \gamma_e \gamma_p \hbar^2 = \frac{16}{3} \times 2,79 \frac{m_e}{m_p} \alpha^2 E_I .$$

On obtient :

$$A \simeq 5,87 \cdot 10^{-6} \text{ eV} \quad \nu = \frac{A}{h} \simeq 1417 \text{ MHz} \quad \lambda = \frac{c}{\nu} \sim 21 \text{ cm}. \quad (13.31)$$

3.3 Diagonalisation de $\hat{H}_1$

La diagonalisation de $\hat{H}_1$ dans l'espace des états de spin est simple. En considérant le spin total $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_e + \hat{\mathbf{S}}_p$, on a :

$$\hat{\mathbf{S}}_e \cdot \hat{\mathbf{S}}_p = \frac{1}{2} \left(\hat{S}^2 - \hat{S}_e^2 - \hat{S}_p^2 \right),$$

qui est *diagonal* dans la base des *états propres* $|S, M\rangle$ du *spin total* avec valeurs propres :

$$\frac{\hbar^2}{2} (S(S+1) - 3/2) \quad \text{avec} \quad S = 0 \quad \text{ou} \quad S = 1 \quad .$$

L'état fondamental $E_0 = -E_I$ de l'atome d'hydrogène est donc clivé par l'interaction hyperfine en deux sous-niveaux correspondant aux états triplet $|1, M\rangle$ et singulet $|0, 0\rangle$:

$$\begin{aligned} E_+ &= E_0 + A/4 && \text{état triplet } |1, M\rangle \\ E_- &= E_0 - 3A/4 && \text{état singulet } |0, 0\rangle \end{aligned} \quad (13.32)$$

La différence de ces deux énergies est égale à A , soit $\sim 5,87 \cdot 10^{-6}$ eV ; elle est à l'origine d'une raie caractéristique de l'hydrogène de longueur d'onde $\lambda \sim 21$ cm.

Remarques *i)* Dans son état fondamental, l'hydrogène constitue donc un système à quatre états et deux niveaux d'énergie. On peut, par une méthode dont le principe est semblable à ce que nous avons vu au chapitre 6, mais dont la technique est plus compliquée, réaliser un maser à hydrogène⁴. Cela permet en particulier la mesure de A à partir de la mesure de la fréquence $\nu = A/h$. Le résultat expérimental est d'une précision impressionnante :

$$\nu = \underbrace{1\ 4}_A \underbrace{2\ 0}_B \underbrace{4\ 0}_C \underbrace{5\ 7\ 5\ 1}_D, \underbrace{7\ 6\ 8\ 4}_E \pm 0,0017 \text{ Hz} .$$

Dans ce résultat, nous avons souligné divers groupes de chiffres significatifs. Les deux premiers (A) ont été obtenus par Fermi dès 1930 ; ils correspondent au terme de contact calculé ci-dessus. Les deux suivants (B) s'obtiennent à partir de la théorie relativiste de l'électron de Dirac et de la théorie quantique des champs qui prévoit un rapport gyromagnétique de l'électron légèrement différent de q/m_e (déviations de l'ordre de 10^{-3}). D'autres corrections expliquent les deux décimales suivantes (C) : corrections relativistes dites de *polarisation du vide*, taille finie du noyau, polarisation de celui-ci, etc. L'ensemble (D,E) est hors de portée de la théorie à l'heure actuelle.

Une telle précision a en particulier permis la vérification de la relativité générale⁵. Un maser à hydrogène a été lancé dans une fusée à 10 000 km d'altitude et la variation de sa fréquence au fur et à mesure que le champ gravitationnel décroissait a pu être mesurée. Malgré de nombreuses difficultés, il a été possible de vérifier la prévision de la relativité générale avec une précision relative de $7 \cdot 10^{-5}$. C'est à l'heure actuelle une des meilleures vérifications de la théorie (en l'occurrence du principe d'équivalence).

ii) Le clivage hyperfin des atomes alcalins a une origine identique à celui de l'hydrogène, bien que plus difficile à calculer théoriquement. On observe les fréquences suivantes :

⁴H. M. Goldenberg, D. Kleppner, and N. F. Ramsey, Phys. Rev. Lett. **8**, 361 (1960).

⁵R. Vessot et al, Phys. Rev. Lett. **45**, 2081 (1980).

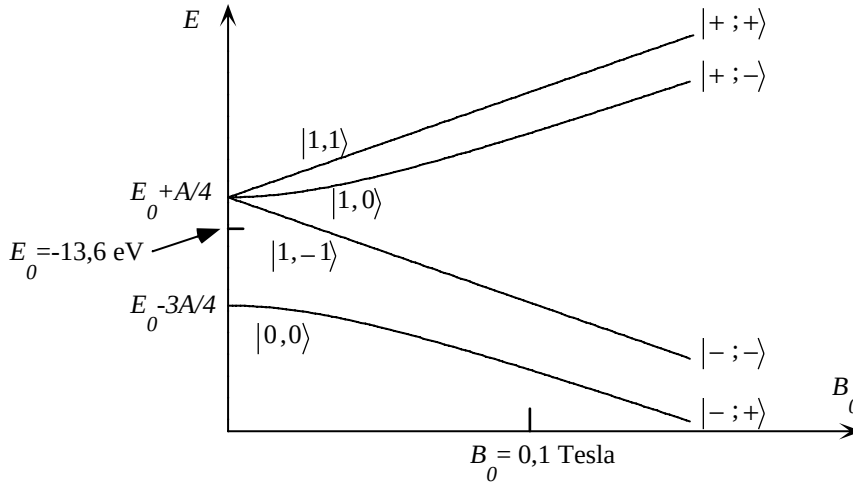


FIG. 13.2: Clivage par effet Zeeman de la raie de 21 cm.

${}^7\text{Li}$	0,83 GHz	état 2s
${}^{23}\text{Na}$	1,77 GHz	état 3s
${}^{39}\text{K}$	0,46 GHz	état 4s
${}^{85}\text{Rb}$	3,04 GHz	état 5s
${}^{87}\text{Rb}$	6,83 GHz	"
${}^{133}\text{Cs}$	9,19 GHz	état 6s

Cela mène à la réalisation de masers et d'horloges atomiques. Une des multiples applications est la définition de l'étalon de temps à partir de l'effet hyperfin de l'isotope 133 du césium dans son état fondamental ($\Delta E \sim 3,8 \cdot 10^{-5}$ eV). La seconde est définie comme égale à 9 192 631 770 périodes de la raie correspondante. La précision relative de la réalisation pratique de cette définition est 10^{-15} . Cette précision impressionnante a été rendue possible grâce à l'utilisation d'atomes refroidis par laser, dont la température résiduelle est de l'ordre du microkelvin.

3.4 Effet d'un champ magnétique extérieur

Plaçons cet atome d'hydrogène, dans son état fondamental, dans un champ extérieur. L'hamiltonien magnétique devient :

$$\hat{H}_M = \frac{A}{\hbar^2} \hat{\mathbf{S}}_e \cdot \hat{\mathbf{S}}_p - \hat{\boldsymbol{\mu}}_e \cdot \mathbf{B}_0 - \hat{\boldsymbol{\mu}}_p \cdot \mathbf{B}_0 \quad . \quad (13.33)$$

Nous ne tenons plus compte des variables d'espace, car nous supposons que le champ magnétique est suffisamment faible pour que la théorie des perturbations au premier ordre soit valable.

Le magnéton nucléaire μ_N est beaucoup plus faible que le magnéton de Bohr μ_B ; on peut négliger le dernier terme dans l'expression (13.33). Posons $\eta = q\hbar B_0/(2m_e)$ et $\tan 2\theta = 2\eta/A$. On obtient le clivage suivant :

$$\begin{aligned} (A/4) + \eta &\rightarrow |1, 1\rangle \\ (A/4) - \eta &\rightarrow |1, -1\rangle \\ -(A/4) + \sqrt{A^2/4 + \eta^2} &\rightarrow \cos \theta |1, 0\rangle + \sin \theta |0, 0\rangle \\ -(A/4) - \sqrt{A^2/4 + \eta^2} &\rightarrow -\sin \theta |1, 0\rangle + \cos \theta |0, 0\rangle \end{aligned}$$

Les niveaux sont représentés sur la figure 13.2.

On observe, comme pour NH_3 , une compétition entre le couplage hyperfin et la présence du champ. Pour des champs faibles, les états $|1, 0\rangle$ et $|0, 0\rangle$ ne sont pas affectés alors que les énergies de $|1, 1\rangle$ et $|1, -1\rangle$ varient linéairement avec B . Il y a clivage en trois composantes de la raie de 21 cm. Pour des champs forts, les états propres sont les états factorisés $|\sigma_e ; \sigma_p\rangle$. La région de transition ($\eta \sim A$) se situe vers $B \sim 0,1$ T.

3.5 La raie de 21 cm en astrophysique

Dans les galaxies, la matière existe sous deux formes principales. La première, directement visible, est une forme condensée : les étoiles à divers stades d'évolution, et les planètes, que l'on commence à découvrir dans d'autres systèmes solaires que le nôtre. Mais il existe aussi un milieu interstellaire diffus, composé principalement d'hydrogène atomique dont la masse totale est considérable (de 10 à 50 % de la masse galactique).

La température de ces nuages interstellaires est typiquement 100 K. L'énergie thermique correspondante $kT \sim 10^{-2}$ eV est beaucoup plus petite que E_I , et les atomes d'hydrogène ne peuvent pas être excités de manière appréciable de l'état $1s$ vers les autres niveaux d'énergie de la série de Lyman. En revanche, les transitions entre les deux états hyperfins $S = 1$ et $S = 0$ s'effectuent aisément. L'émission de rayonnement à 21 cm correspond à la transition spontanée de l'état $S = 1$ vers l'état $S = 0$. Cette émission est très faible car la durée de vie de l'état triplet $S = 1$ est extrêmement longue : $\tau \sim 3,5 \cdot 10^{14}$ s $\sim 10^7$ années⁶ ! Néanmoins les quantités d'hydrogène dans le milieu interstellaire sont considérables et un signal appréciable peut être détecté sur Terre.

L'observation de cette raie de l'hydrogène atomique a profondément transformé notre perception du milieu interstellaire. L'intensité de la raie dans une direction donnée fournit une mesure de la distribution de l'hydrogène présent ; le déplacement en fréquence dû à l'effet Doppler permet de déterminer la vitesse des nuages d'hydrogène ; le clivage de la raie (en fait son état de polarisation) permet de mesurer la valeur du champ magnétique régnant dans

⁶Cette durée de vie très longue résulte de la combinaison de deux éléments : la différence d'énergie entre les deux niveaux est petite, et la transition est dipolaire magnétique (alors que les transitions de résonance dans les atomes sont dipolaires électriques).

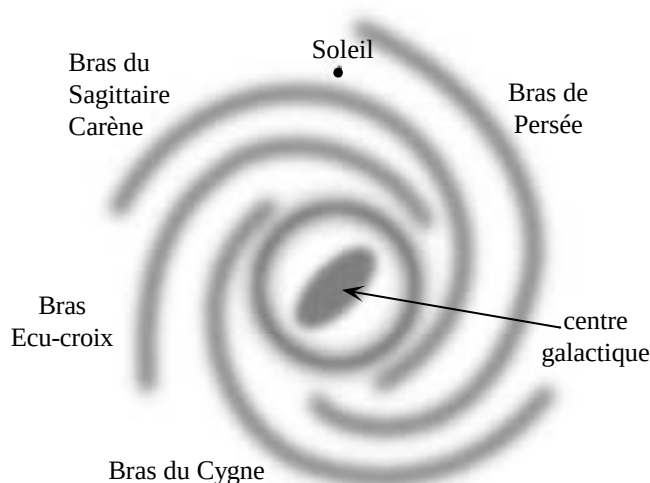


FIG. 13.3: Structure spirale de la Voie lactée, déduite des observations radioastronomiques à 21 cm (dessin réalisé par Frédéric Zantonio).

ces nuages. En sondant ainsi notre galaxie (difficile à observer car vue par la tranche), on a pu montrer qu'elle est de type spiral, de rayon 50 000 années lumière, et que nous nous trouvons à quelques 30 000 années lumière de son centre (voir figure 13.3). On a également mesuré la densité du milieu interstellaire ($0,3 \text{ atome.cm}^{-3}$ en moyenne), sa température (20 K à 100 K), sa structure (un nuage interstellaire toutes les 1000 années lumière environ, le long d'une ligne de visée), et son extension hors du plan de la galaxie (1000 années lumière environ).

Enfin, cette raie à 21 cm, émanant du niveau fondamental de l'élément le plus simple et le plus abondant de l'univers, est apparue comme une clé possible de communication avec d'éventuelles civilisations extraterrestres qui évidemment auraient sous leurs yeux le même univers comportant le même élément dominant, dont le niveau fondamental aurait la même structure hyperfine. Sur plusieurs sondes spatiales qui ont quitté notre système solaire, les spécialistes de la NASA ont ainsi apposé une plaque portant un message venant de notre civilisation et utilisant cette clé.

La plaque de la sonde Pioneer 10, représentée sur la figure 13.4, en est un exemple. En haut, deux atomes sont symbolisés avec les spins parallèles ou anti-parallèles montrant qu'entre eux a eu lieu cette transition hyperfine de 21 cm. La transition symbolisée par un trait entre les 2 atomes va servir d'unité de longueur (21 cm) et de temps (inverse de la fréquence). L'unité de longueur peut être vérifiée par le schéma à l'échelle de la sonde Pioneer qui aura été récupérée en même temps que la plaque.

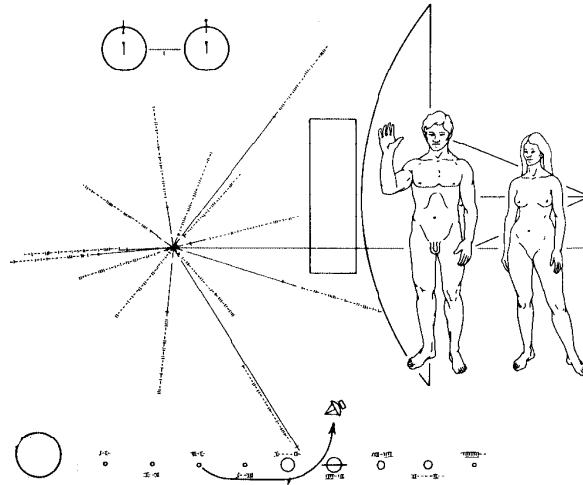


FIG. 13.4: Plaque apposée sur la sonde spatiale Pioneer 10, destinée à une éventuelle civilisation extra-terrestre. Le message inscrit sur cette plaque utilise la raie à 21 cm de l'hydrogène comme « pierre de Rosette » pour indiquer d'où et quand nous avons lancé la sonde.

L'espèce d'araignée sur la gauche, donne la direction et la fréquence des principaux pulsars connus, vus aujourd'hui depuis la terre. Une telle configuration n'est possible qu'à un moment donné et à un endroit donné de la galaxie. Connaissant l'histoire des pulsars de la galaxie et la rotation de celle-ci, il est possible ainsi de retrouver les quelques étoiles qui se trouvaient à peu près au bon endroit et au bon moment lors du lancement de la sonde. Parmi ces étoiles une seule aura, autour d'elle, une distribution de planètes semblable à celle schématisée en bas de la plaque. Les extraterrestres (dont par définition nous ne savons rien sinon que, s'ils existent, ils sont intelligents) localiseront ainsi dans l'*espace* et dans le *temps* ceux qui ont émis ce message (... des milliers d'années auparavant).

Pour en savoir plus

- A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton University Press, 1950) ; A. Messiah, *Mécanique quantique* (Dunod, Paris, 1964) ; C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique II* (Hermann, Paris, 1973).
- Sur la structure fine de l'atome d'hydrogène, on pourra se référer à T.W. Hänsch, A.L. Schawlow et G.W. Series, *le spectre de l'hydrogène atomique*, Pour la Science, mai 1979 ; A.J. Berlinsky et W.N. Hardy, *L'hydrogène atomique*, La Recherche, avril 1983.
- Le refroidissement d'atomes par laser et son application aux horloges

atomiques : S. Chu, *Le piégeage optique des particules neutres*, Pour la Science, avril 1992 ; W. Itano et N. Ramsey, *Atomes piégés et mesure du temps*, Pour la Science, août 1993 ; Alain Aspect et Jean Dalibard, *Le refroidissement des atomes par laser*, La Recherche, janvier 1994.

Exercices

1. Opérateur permutation. Montrer que l'opérateur permutation défini en (13.14) peut s'écrire : $\hat{P}_{12}^s = (1 + \hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2)/2$.

2. L'état singulet. Considérons deux spins 1/2, et la base propre $\{|\pm\rangle_u \otimes |\pm\rangle_u\}$ des deux opérateurs $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{u}$ et $\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{u}$, $\mathbf{u}$ étant un vecteur unitaire quelconque de R^3 . Montrer que l'état singulet s'écrit dans cette base :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle_u \otimes |-\rangle_u - |-\rangle_u \otimes |+\rangle_u) .$$

3. Spin et moment magnétique du deutéron. On note $\hat{\mathbf{J}}$ l'observable moment cinétique total du nuage électronique d'un atome et $\hat{\mathbf{I}}$ le moment cinétique du noyau. Les observables de moment magnétique sont $\hat{\boldsymbol{\mu}}_J = g_J \mu_B \hat{\mathbf{J}}/\hbar$ et $\hat{\boldsymbol{\mu}}_I = g_I \mu_N \hat{\mathbf{I}}/\hbar$; μ_B et μ_N représentent le magnéton de Bohr et le magnéton nucléaire, et g_J et g_I sont des facteurs sans dimension. L'hamiltonien d'interaction magnétique entre le nuage électronique et le noyau est de la forme $\hat{W} = a \hat{\boldsymbol{\mu}}_J \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_I$, où a est une constante qui dépend de la distribution électronique autour du noyau.

- On suppose que l'état du noyau (énergie E_I , carré du moment cinétique $I(I+1)\hbar^2$) et l'état du nuage électronique (énergie E_J , carré du moment cinétique $J(J+1)\hbar^2$) sont tous deux fixés. Quelles sont les valeurs possibles $K(K+1)\hbar^2$ du moment cinétique total $\hat{\mathbf{K}}$ de l'atome ?
- Exprimer $\hat{W}$ en termes de $\hat{\mathbf{I}}^2$, $\hat{\mathbf{J}}^2$ et $\hat{\mathbf{K}}^2$. Exprimer les niveaux d'énergie hyperfin de l'atome en termes de I , J et K .
- Calculer le clivage entre deux niveaux hyperfins consécutifs.
- Quand on applique un faible champ magnétique uniforme B sur un atome de deutérium, on observe que les deux sous-niveaux hyperfins (E_K et $E_{K'}$) du niveau hyperfin sont clivés en fonction du champ B comme

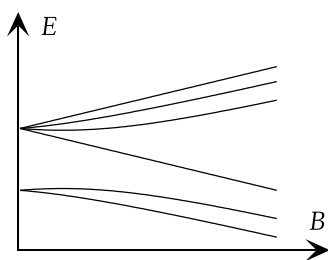


FIG. 13.5: Clivage Zeeman du niveau fondamental du deutérium.

montré sur la figure 13.5. Sachant que l'unique électron de l'atome est dans l'état orbital $\ell = 0$, quelle est la valeur du spin du deutéron ?

- e. En supposant que le proton et le neutron ont un moment cinétique orbital nul à l'intérieur du deutéron, quel est leur état de spin ?
- f. On a $a = -8\mu_0/12\pi a_1^3$ où a_1 est le rayon de Bohr, et $\varepsilon_0\mu_0c^2 = 1$. Sachant que $g_e = 2$ et $g_I = 0,86$, à quelle fréquence doit-on accorder un radiotélescope pour détecter le deutérium dans l'espace interstellaire ?

4. Détermination des coefficients de Clebsch-Gordan.

- a. Montrer qu'un coefficient de Clebsch-Gordan $C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, m}$ ne peut être non nul que si $m_1 + m_2 = m$.
- b. En utilisant $\hat{J}_+ = \hat{J}_{1+} + \hat{J}_{2+}$, montrer la relation de récurrence suivante :

$$\begin{aligned} & \sqrt{j_1(j_1 + 1) - m_1(m_1 - 1)} C_{j_1, m_1-1; j_2, m_2}^{j, m} \\ & + \sqrt{j_2(j_2 + 1) - m_2(m_2 - 1)} C_{j_1, m_1; j_2, m_2-1}^{j, m} \\ & = \sqrt{j(j + 1) - m(m + 1)} C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, m+1}. \end{aligned} \quad (13.34)$$

En déduire une relation entre $C_{j_1, m_1-1; j_2, m_2}^{j, j}$ et $C_{j_1, m_1; j_2, m_2-1}^{j, j}$.

- c. On impose que $C_{j_1, j_1; j_2, j-j_2}^{j, j}$ soit réel positif. Montrer que les coefficients $C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, j}$ sont définis de manière non ambiguë.
- d. Montrer la relation de récurrence suivante :

$$\begin{aligned} & \sqrt{j_1(j_1 + 1) - m_1(m_1 + 1)} C_{j_1, m_1+1; j_2, m_2}^{j, m} \\ & + \sqrt{j_2(j_2 + 1) - m_2(m_2 + 1)} C_{j_1, m_1; j_2, m_2+1}^{j, m} \\ & = \sqrt{j(j + 1) - m(m - 1)} C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, m-1}. \end{aligned} \quad (13.35)$$

En déduire le principe du calcul d'un coefficient de Clebsch-Gordan quelconque.

5. Opérateurs scalaires. Un opérateur $\hat{O}$ est *scalaire* s'il commute avec les trois composantes du moment cinétique $\hat{J}_i$, $i = x, y, z$. On considère les $(2j + 1) \times (2j' + 1)$ éléments de matrice

$$\langle \alpha, j, m | \hat{O} | \beta, j', m' \rangle \quad m = -j, \dots, j \quad m' = -j', \dots, j',$$

α et β représentant l'ensemble des nombres quantiques nécessaires pour spécifier l'état du système, en complément des nombres quantiques j, m et j', m' associés au moment cinétique. On se propose de montrer que tous ces éléments de matrice sont nuls si $j \neq j'$ ou $m \neq m'$, ou égaux à un même nombre si $j = j'$ et $m = m'$.

- a. En utilisant $[\hat{J}_z, \hat{O}] = 0$, montrer que $\langle \alpha, j, m | \hat{O} | \beta, j', m' \rangle$ ne peut être non nul que si $m = m'$. On posera $\mathcal{O}_m = \langle \alpha, j, m | \hat{O} | \beta, j', m \rangle$.

- b. En utilisant $[\hat{J}_+, \hat{\mathcal{O}}] = 0$, montrer que :

$$\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \mathcal{O}_m = \sqrt{j'(j'+1) - m(m+1)} \mathcal{O}_{m+1} .$$

Montrer de même que :

$$\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \mathcal{O}_{m+1} = \sqrt{j'(j'+1) - m(m+1)} \mathcal{O}_m .$$

- c. En déduire que les coefficients $\mathcal{O}_m$ sont nuls si $j \neq j'$, et qu'ils sont tous égaux entre eux si $j = j'$.

Exemples d'application : $\hat{\mathcal{O}} = \hat{r}^2, \hat{p}^2, \hat{L}^2, \dots$ où $\hat{r}, \hat{p}, \hat{L}$ désignent les opérateurs position, impulsion, moment cinétique orbital d'une particule ponctuelle.

6. Opérateurs vectoriels et théorème de Wigner-Eckart. Un triplet d'opérateurs $(\hat{V}_x, \hat{V}_y, \hat{V}_z)$ est appelé opérateur vectoriel si les relations de commutation suivantes avec le moment cinétique total $\hat{\mathbf{J}}$ sont vérifiées :

$$[\hat{J}_j, \hat{V}_k] = i\hbar \epsilon_{j,k,\ell} \hat{V}_\ell , \quad (13.36)$$

où $\epsilon_{j,k,\ell} = 1$ (resp. -1) si (j, k, ℓ) est une permutation paire (resp. impaire) de (x, y, z) et 0 sinon.

- a. Montrer que les opérateurs position $\hat{\mathbf{r}}$, impulsion $\hat{\mathbf{p}}$, moment cinétique orbital $\hat{\mathbf{L}}$ d'une particule ponctuelle sont des opérateurs vectoriels.
b. On pose :

$$\hat{V}_{+1} = \frac{-1}{\sqrt{2}}(\hat{V}_x + i\hat{V}_y) \quad \hat{V}_0 = \hat{V}_z \quad \hat{V}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{V}_x - i\hat{V}_y) .$$

Montrer que les relations de commutation (13.36) s'écrivent aussi :

$$[\hat{J}_z, \hat{V}_q] = \hbar q \hat{V}_q , \quad (13.37)$$

$$[\hat{J}_\pm, \hat{V}_q] = \hbar \sqrt{2 - q(q \pm 1)} \hat{V}_{q \pm 1} . \quad (13.38)$$

- c. Comme dans l'exercice précédent, on cherche à caractériser les $3 \times (2j + 1) \times (2j' + 1)$ éléments de matrice

$$\langle \alpha, j, m | \hat{V}_q | \beta, j', m' \rangle \quad m = -j, \dots, j \quad q = -1, 0, 1 \quad m' = -j', \dots, j' .$$

- (i) En utilisant (13.37), montrer que ces éléments de matrice ne peuvent être non nuls que si $m = m' + q$.
(ii) En utilisant (13.38), montrer que ces éléments vérifient des relations de récurrence dont la structure est identique à (13.34) et (13.35).
(iii) En déduire que pour $|j - j'| \leq 1$, les éléments de matrice recherchés sont proportionnels aux coefficients de Clebsch-Gordan :

$$\langle \alpha, j, m | \hat{V}_q | \beta, j', m' \rangle \propto C_{j', m'; 1, q}^{j, m} , \quad (13.39)$$

le coefficient de proportionnalité pour un opérateur $\hat{V}$ donné ne dépendant que de α, β, j et j' .

(iv) Montrer que ces éléments de matrice sont nuls si $|j - j'| > 1$.

Ce théorème qui établit la proportionnalité entre tous les opérateurs vectoriels pour un couple de sous-espaces caractérisés par (α, j) et (β, j') est appelé théorème de Wigner-Eckart. Ce résultat permet d'expliquer l'hypothèse $\hat{\mu} = \gamma \hat{J}$ que nous avons faite au chapitre 10, § 4.1, et qui relie le moment magnétique et le moment cinétique d'un système quantique. Il permet également de trouver simplement les *règles de sélection*, qui indiquent si un couplage donné (dipolaire électrique, dipolaire magnétique, etc.) peut induire une transition entre deux niveaux. Le facteur multiplicatif de (13.39) est habituellement noté $\langle \alpha, j || V || \beta, j' \rangle / (2j + 1)$, soit :

$$\langle \alpha, j, m | \hat{V}_q | \beta, j', m' \rangle = \frac{\langle \alpha, j || V || \beta, j' \rangle}{2j + 1} C_{j', m'; 1, q}^{j, m} .$$

La quantité $\langle \alpha, j || V || \beta, j' \rangle$ est appelée élément de matrice réduit de $\hat{V}$ entre les sous-espaces (α, j) et (β, j') .

Chapitre 14

Etats intriqués, paradoxe EPR et inégalité de Bell

Ecrit en collaboration avec Philippe Grangier

*Le chemin des paradoxes est le chemin du vrai.
Pour éprouver la Réalité, il faut la voir sur la corde raide.
C'est lorsque les Vérités deviennent des funambules que l'on peut les juger.*

Oscar Wilde, *Le portrait de Dorian Gray*

Dès qu'un système quantique possède plus d'un degré de liberté, l'espace de Hilbert associé $\mathcal{E}$ a une structure de produit tensoriel, $\mathcal{E} = \mathcal{E}_a \otimes \mathcal{E}_b \otimes \dots$, chacun des $\mathcal{E}_i$ étant associé à un degré de liberté. Par exemple, pour une particule matérielle de spin $1/2$, l'espace de Hilbert est le produit de l'espace $\mathcal{E}_{\text{externe}} = \mathcal{L}^2(R^3)$ dans lequel on décrit le mouvement *orbital* de la particule selon les trois axes des coordonnées cartésiennes, et de l'espace $\mathcal{E}_{\text{spin}}$ de dimension 2. Cette structure d'espace produit tensoriel est à la base de propriétés spécifiques de la mécanique quantique, car elle permet de réaliser des situations où les différents degrés de liberté sont corrélés ou *intriqués*.

Einstein, Podolsky et Rosen (EPR) furent les premiers à souligner le caractère subtil et paradoxal de l'intrication quantique dans un article célèbre¹. Ils utilisèrent cette notion pour montrer l'opposition entre la mécanique quantique et une théorie réaliste et locale du monde physique. Depuis quelques années, cette structure est mise à profit dans des dispositifs très originaux, visant à coder et à traiter des informations ; c'est le domaine de la cryptographie et de l'ordinateur quantique.

Considérons un système physique à deux degrés de liberté A et B , dont l'état se décrit dans un espace $\mathcal{E} = \mathcal{E}_A \otimes \mathcal{E}_B$. Certains vecteurs d'état de cet espace ont une forme très simple, factorisée :

$$|\Psi\rangle = |\alpha\rangle \otimes |\beta\rangle . \quad (14.1)$$

¹A. Einstein, B. Podolsky, and N. Rosen, Phys. Rev. **47**, 777 (1935).

Pour un système préparé dans un état de ce type, chacun des sous-systèmes est dans un état bien défini, $|\alpha\rangle$ pour A et $|\beta\rangle$ pour B . Mais un état quelconque de $\mathcal{E}$ n'est en général pas factorisable et il s'écrit comme somme (éventuellement infinie) d'états factorisés; un tel état est appelé *état intriqué* ou *état enchevêtré*. Considérons par exemple :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha_1\rangle \otimes |\beta_1\rangle + |\alpha_2\rangle \otimes |\beta_2\rangle) . \quad (14.2)$$

Cet état entraîne des corrélations fortes entre les degrés de liberté A et B . Si on mesure séparément les états de chacun de ces degrés de liberté, on peut trouver, avec une probabilité $1/2$, A dans l'état $|\alpha_1\rangle$ **et** B dans l'état $|\beta_1\rangle$, ou alors, toujours avec une probabilité $1/2$, A dans l'état $|\alpha_2\rangle$ **et** B dans l'état $|\beta_2\rangle$. En revanche on ne trouve jamais A dans l'état $|\alpha_1\rangle$ **et** B dans l'état $|\beta_2\rangle$, ou A dans l'état $|\alpha_2\rangle$ **et** B dans l'état $|\beta_1\rangle$.

Le but de ce chapitre est d'étudier les conséquences physiques de telles corrélations. Nous reprendrons l'argument EPR et nous montrerons comment Bell a pu mettre en équation la notion de théorie réaliste souhaitée par Einstein, et opposer ses prédictions à celles de la mécanique quantique. Plus précisément, Bell a montré que les corrélations observables dans le cadre d'une théorie locale doivent satisfaire une inégalité qui peut être violée par les prédictions quantiques. Nous décrirons des expériences montrant que cette inégalité de Bell est effectivement violée dans certaines conditions. Nous aborderons ensuite la cryptographie quantique, qui permet de transmettre un message en ayant la certitude qu'il n'a pas été intercepté. Enfin, le paragraphe 3 est consacré à l'ordinateur quantique, outil encore théorique à ce jour, mais qui fait l'objet de nombreuses études. Ce dispositif utilise (sur le papier) une généralisation des états (14.2) pour mener à bien des calculs avec des algorithmes beaucoup plus efficaces que ceux des ordinateurs conventionnels. Ce thème de recherche fait actuellement l'objet d'une très forte activité, aussi bien théorique qu'expérimentale.

1 Le paradoxe EPR

1.1 « Dieu ne joue pas aux dés »

Dans leur article de 1935, Einstein, Podolsky et Rosen mirent en évidence une caractéristique étonnante de la mécanique quantique qui, dans l'esprit des auteurs, prouvait que cette théorie ne pouvait pas constituer la description ultime du monde physique. C'est l'indéterminisme fondamental de la mécanique quantique qui est à l'origine de l'argument EPR. Qu'entend-on par indéterminisme dans ce contexte ? Considérons une particule de spin $1/2$

préparée dans l'état² :

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+z\rangle + |-z\rangle) \quad . \quad (14.3)$$

Si on fait une mesure de la composante S_z du spin de la particule selon z , on sait que l'on a une chance sur 2 de trouver $+\hbar/2$ et une chance sur 2 de trouver $-\hbar/2$. Le résultat de la mesure n'est donc pas certain, bien que l'on connaisse parfaitement (au sens quantique du terme) l'état initial du système.

A première vue, cet indéterminisme ressemble à celui d'un tirage au sort classique, de type pile ou face. Mais cette analogie ne résiste pas à une analyse plus approfondie. Dans un tirage à pile ou face, on sait qu'une connaissance suffisamment précise de la vitesse initiale de la pièce, de sa masse, de la surface sur laquelle la pièce tombe,... permet en principe de déterminer le résultat ultérieur du tirage. Attribuer une probabilité de 1/2 aux deux résultats possibles est un moyen économique de dire que nous ne cherchons pas à disposer d'une telle information en pratique. En revanche, pour la particule préparée dans l'état initial (14.3), il n'est pas question, dans le cadre de la mécanique quantique, de disposer d'informations supplémentaires sur son état de spin, qui prédétermineraient le résultat $\pm\hbar/2$ de la mesure de S_z .

L'indéterminisme de la mécanique quantique est en opposition totale avec les principes des théories classiques antérieures et il suscita de nombreuses interrogations et critiques, à commencer par la phrase célèbre d'Einstein : « Dieu ne joue pas aux dés ». L'espoir d'Einstein était de trouver une super-théorie, qui reproduirait bien sûr les prévisions de la mécanique quantique (il n'est pas question de remettre en cause les succès pratiques de cette théorie), et qui serait déterministe. Mais une telle super-théorie peut-elle exister ? Si on se limite à l'étude de systèmes à une particule, on ne peut pas trouver de résultats expérimentaux qui élimineraient cette éventualité. En revanche, à partir d'états intriqués impliquant deux particules ou plus, du type de ceux envisagés par Einstein, Podolsky et Rosen, il est possible de mettre des contraintes sur les prévisions de toute super-théorie. Ces contraintes, découvertes par Bell, sont dans certains cas en contradiction avec les prévisions de la mécanique quantique. Cela a permis de faire des tests expérimentaux, qui ont tranché sans équivoque en faveur de la mécanique quantique. La super-théorie déterministe et locale³ dont rêvait Einstein ne peut pas exister.

1.2 L'argument EPR

Nous présentons ici l'argument EPR dans une version mise au point par David Bohm en 1952, qui est plus agréable à traiter mathématiquement que

²L'état $|+z\rangle$ est identique à l'état noté $|+\rangle$ au chapitre 12; dans ce chapitre, nous indiquerons explicitement l'axe de quantification pour éviter toute ambiguïté.

³Dans ce contexte, la localité signifie qu'une action en un point donné ne peut pas avoir immédiatement un effet *détectable* en un autre point distant de r . Il faut attendre un temps au moins égal à r/c pour qu'un tel effet puisse se manifester.

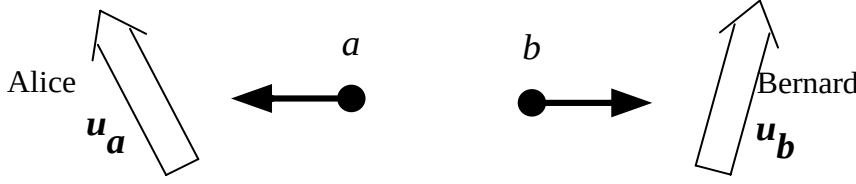


FIG. 14.1: Expérience de pensée de l'argument EPR. Deux particules a et b , chacune de spin $1/2$, sont préparées dans un état singulet de spin. La particule a se dirige vers Alice qui effectue une mesure de la composante du spin selon $\mathbf{u}_a$. La particule b se dirige vers Bernard qui mesure la composante du spin selon $\mathbf{u}_b$.

la version initiale, tout en étant équivalente quant à ses implications conceptuelles. Supposons que l'on prépare deux particules a et b , chacune de spin $1/2$, dans un état singulet de spin :

$$|\Psi_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a : +z ; b : -z\rangle - |a : -z ; b : +z\rangle) . \quad (14.4)$$

La particule a se dirige vers Alice, qui va effectuer une mesure de la composante de son spin le long d'un axe de vecteur unitaire $\mathbf{u}_a$ (figure 14.1) ; de même la particule b se dirige vers Bernard, qui effectue une mesure de son spin le long d'un axe de vecteur unitaire $\mathbf{u}_b$.

Les mesures d'Alice et de Bernard présentent de fortes corrélations. Supposons tout d'abord qu'Alice et Bernard choisissent tous les deux l'axe z pour effectuer leur mesure : $\mathbf{u}_a = \mathbf{u}_b = \mathbf{e}_z$. L'argument avancé dans l'introduction s'applique : avec une probabilité $1/2$, Alice trouvera $+\hbar/2$ et Bernard $-\hbar/2$, et, toujours avec une probabilité $1/2$, Alice trouvera $-\hbar/2$ et Bernard $+\hbar/2$. En revanche Alice et Bernard ne peuvent obtenir tous les deux le même résultat. Il y a donc corrélation, ou plutôt anti-corrélation, parfaite.

Ce résultat se généralise aisément à toute situation dans laquelle Alice et Bernard effectuent leur mesure selon le même axe. Supposons par exemple qu'ils choisissent $\mathbf{u}_a = \mathbf{u}_b = \mathbf{e}_x$. L'état singulet de spin se réécrit dans la base propre des observables $\hat{S}_{ax}$, $\hat{S}_{bx}$, en utilisant (cf. chapitre 8) :

$$|\pm z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pm | +x\rangle + | -x\rangle) . \quad (14.5)$$

On obtient ainsi :

$$|\Psi_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a : +x ; b : -x\rangle - |a : -x ; b : +x\rangle) . \quad (14.6)$$

L'écriture de $|\Psi_s\rangle$ dans cette nouvelle base liée à l'axe x est identique à celle obtenue dans la base liée à l'axe z .⁴ L'anti-corrélation parfaite entre le résultat

⁴Cette invariance de l'écriture de l'état singulet $|\Psi_s\rangle$ quand on change d'axe de quantification est la conséquence de ce que cet état a un moment cinétique nul (chapitre 13, §1.3).

trouvé par Alice et celui obtenu par Bernard subsiste donc s'ils choisissent de mesurer tous deux la composante du spin de leur particule le long de l'axe x .

De telles corrélations sont fréquentes dans la vie quotidienne. Supposons que l'on dispose de deux cartes, l'une rouge, l'autre jaune, et qu'on les place chacune dans une enveloppe scellée. Après mélange, on donne une enveloppe à Alice, l'autre à Bernard. Quand Alice ouvre son enveloppe, elle découvre la couleur de sa carte, jaune avec une probabilité $1/2$ et rouge avec une probabilité $1/2$. Il y a évidemment une anti-corrélation parfaite avec le résultat ultérieur de Bernard ; si la carte d'Alice est rouge, celle de Bernard est jaune et réciproquement. Il n'apparaît aucun paradoxe dans ces corrélations : la couleur de la carte d'Alice et de celle de Bernard sont tirées au sort au moment du mélange des enveloppes et ce n'est pas le fait qu'Alice prenne connaissance de la couleur de sa carte qui détermine la couleur de la carte de Bernard. Ce point est au cœur d'une phrase clé de l'article EPR :

« Lorsque, sans perturber en quoi que ce soit un système, nous pouvons prédire avec certitude (c'est-à-dire une probabilité de 1) la valeur d'une quantité physique, alors il existe un élément de réalité physique correspondant à cette quantité physique. »

Selon cet argument, il y a un *élément de réalité physique* associé à la couleur de la carte de Bernard, puisque, sans la perturber en quoi que ce soit, c'est-à-dire sans ouvrir l'enveloppe de Bernard, on est capable de déterminer la couleur de sa carte en demandant à Alice son propre résultat. De même, selon l'argument EPR, il y a un *élément de réalité physique* associé à la composante S_{bz} puisque sans perturber en quoi que ce soit la particule b , on peut déterminer la valeur qu'on obtiendrait dans une mesure de S_{bz} : il suffit de demander à Alice de mesurer la composante S_{az} et de communiquer à Bernard son résultat. Si elle trouve $+\hbar/2$, Bernard est certain qu'il trouverait $-\hbar/2$ lors d'une mesure de S_{bz} , et réciproquement.

En fait, l'argument EPR va plus loin. Puisqu'il est possible de transposer le raisonnement de l'axe z vers l'axe x , il doit également exister un élément de réalité physique associé à la composante S_{bx} de la particule b . Pour un système préparé dans l'état singulet, Bernard peut déterminer la composante S_{bx} sans « toucher » à la particule b . Il suffit pour cela de demander à Alice de mesurer la composante S_{ax} et d'indiquer son résultat. Bien que le terme *élément de réalité physique* soit bien vague à ce stade, on sent qu'on arrive ici sur un terrain dangereux. Les observables $\hat{S}_{bx}$ et $\hat{S}_{bz}$ ne commutent pas. Comment peuvent-elles disposer simultanément de cet élément de réalité physique ?

En fait tout le raisonnement qui précède est contraire aux principes de base de la mécanique quantique. Si les particules a et b sont décrites par un état intriqué comme l'état singulet, il est très dangereux de considérer qu'on ne « touche » pas à b quand on effectue une mesure sur a . Les particules a et b prises séparément ne sont pas dans un état déterminé, et seul compte le système global $a + b$. Ce ne serait que pour des états factorisés, du type (14.1), que le raisonnement EPR pourrait s'appliquer sans danger, mais il

n'y aurait alors aucun paradoxe : une mesure faite sur a n'apporterait aucun renseignement sur le résultat d'une mesure ultérieure faite sur b .

A ce stade, deux positions peuvent donc être envisagées. On peut s'en tenir à la description quantique, avec cette non-localité paradoxale : les deux particules a et b , aussi éloignées soient-elles l'une de l'autre (a sur la terre, b sur la lune), n'ont pas de réalité individuelle si leur état de spin est un état intriqué ; ce n'est qu'après qu'Alice (sur la terre) a mesuré S_{az} que la quantité S_{bz} (pour la particule lunaire) a acquis une valeur déterminée⁵. On peut au contraire adopter le point de vue d'Einstein et espérer qu'on trouvera un jour une théorie plus « complète » que la mécanique quantique, dans laquelle la notion de localité reprendra le sens qu'elle avait en mécanique classique, et qui fera une meilleure part à la notion de réalité.

1.3 L'inégalité de Bell

C'est à John Bell, physicien irlandais travaillant au CERN, que l'on doit une percée théorique essentielle en 1964, qui a permis de porter sur le terrain expérimental ce débat entre deux conceptions radicalement différentes du monde physique. La formulation de Bell est la suivante : si la super-théorie dont rêve Einstein existe, elle fournira, pour chaque paire (a, b) du problème EPR décrit ci-dessus, un paramètre λ qui déterminera entièrement le résultat de la mesure d'Alice et de celle de Bernard. Pour l'instant, nous ignorons tout du paramètre λ , qui n'a pas sa place dans la description quantique orthodoxe.

Notons Λ l'espace dans lequel évolue le paramètre λ . Dans le cadre de la super-théorie, il doit exister une fonction $A(\lambda, \mathbf{u}_a) = \pm \hbar/2$ pour Alice et une fonction $B(\lambda, \mathbf{u}_b) = \pm \hbar/2$ pour Bernard, donnant leur résultat de mesure. Ce résultat dépend donc de la valeur de λ : par exemple, si λ est dans un certain sous-ensemble $\Lambda_+(\mathbf{u}_a)$, alors $A(\lambda, \mathbf{u}_a) = \hbar/2$; si λ est dans le sous-ensemble complémentaire $\Lambda - \Lambda_+(\mathbf{u}_a)$, alors $A(\lambda, \mathbf{u}_a) = -\hbar/2$. La localité joue un rôle crucial dans les hypothèses précédentes ; en effet, nous avons supposé que le résultat d'Alice, donné par la fonction A , dépend de la valeur de λ et de la direction d'analyse $\mathbf{u}_a$ choisie par Alice, mais pas de la direction d'analyse $\mathbf{u}_b$ choisie par Bernard.

Le paramètre λ de la super-théorie varie d'une paire (a, b) à l'autre, alors qu'en mécanique quantique, toutes ces paires sont préparées dans le même état $|\Psi_s\rangle$ et rien ne permet de les distinguer les unes des autres. Ce paramètre ne peut donc pas être accessible au physicien qui utilise la mécanique quantique : c'est une *variable cachée*. Toute la beauté du raisonnement de Bell est de démontrer des contraintes fortes sur les prédictions de ces théories à variables cachées locales, sans autre hypothèse que celles mentionnées ci-dessus. Remarquons que les corrélations rencontrées dans la vie quotidienne sont toutes descriptibles en termes de « théorie » à variables cachées. Pour reprendre l'exemple des cartes rouges et jaunes mises sous enveloppe, la variable

⁵On pourra se convaincre qu'une telle formulation n'autorise pas la transmission instantanée d'information (voir l'appendice D pour plus de détails).

cachée provient simplement du mélange des enveloppes. Si un observateur attentif repère le mouvement des enveloppes lors de ce mélange, il peut prédire avec certitude le résultat d'Alice (rouge ou jaune) et celui de Bernard (jaune ou rouge).

Pour arriver au résultat de Bell, introduisons maintenant la fonction de corrélation $E(\mathbf{u}_a, \mathbf{u}_b)$. Cette fonction est égale à la valeur moyenne du produit des résultats d'Alice et de Bernard, pour des directions d'analyse $\mathbf{u}_a$ et $\mathbf{u}_b$ données, divisée par $\hbar^2/4$ pour obtenir une quantité sans dimension. Quelle que soit la théorie sous-jacente, remarquons la propriété suivante :

$$|E(\mathbf{u}_a, \mathbf{u}_b)| \leq 1 . \quad (14.7)$$

En effet, pour chaque paire, le produit du résultat d'Alice par celui de Bernard vaut $\pm \hbar^2/4$.

Pour une théorie à variables cachées, la fonction $E(\mathbf{u}_a, \mathbf{u}_b)$ peut s'écrire :

$$E(\mathbf{u}_a, \mathbf{u}_b) = \frac{4}{\hbar^2} \int \mathcal{P}(\lambda) A(\lambda, \mathbf{u}_a) B(\lambda, \mathbf{u}_b) d\lambda , \quad (14.8)$$

où la fonction $\mathcal{P}(\lambda)$ décrit la loi de répartition (inconnue) de la variable λ , les seules contraintes sur $\mathcal{P}$ étant :

$$\forall \lambda, \quad \mathcal{P}(\lambda) \geq 0 \quad \text{et} \quad \int \mathcal{P}(\lambda) d\lambda = 1 . \quad (14.9)$$

Nous supposons ici que la fonction $\mathcal{P}(\lambda)$ ne dépend pas des directions d'analyse $\mathbf{u}_a$ et $\mathbf{u}_b$. En effet ces directions d'analyse peuvent être choisies par Alice et Bernard après la préparation de la paire de paramètre caché λ .

Dans le cadre de la mécanique quantique, la fonction $E(\mathbf{u}_a, \mathbf{u}_b)$ vaut :

$$E(\mathbf{u}_a, \mathbf{u}_b) = \frac{4}{\hbar^2} \langle \Psi_s | \hat{\mathbf{S}}_a \cdot \mathbf{u}_a \otimes \hat{\mathbf{S}}_b \cdot \mathbf{u}_b | \Psi_s \rangle = -\mathbf{u}_a \cdot \mathbf{u}_b . \quad (14.10)$$

Le théorème de Bell s'énonce alors de la manière suivante :

1. Pour une théorie à variables cachées locale, la quantité

$$S = E(\mathbf{u}_a, \mathbf{u}_b) + E(\mathbf{u}_a, \mathbf{u}'_b) + E(\mathbf{u}'_a, \mathbf{u}'_b) - E(\mathbf{u}'_a, \mathbf{u}_b) \quad (14.11)$$

satisfait toujours l'inégalité :

$$|S| \leq 2 . \quad (14.12)$$

2. Cette inégalité peut être violée par les prévisions de la mécanique quantique.

Démontrons tout d'abord l'inégalité satisfaite par les théories à variable cachées. Introduisons la quantité :

$$\begin{aligned} \mathcal{S}(\lambda) &= A(\lambda, \mathbf{u}_a) B(\lambda, \mathbf{u}_b) + A(\lambda, \mathbf{u}_a) B(\lambda, \mathbf{u}'_b) \\ &+ A(\lambda, \mathbf{u}'_a) B(\lambda, \mathbf{u}'_b) - A(\lambda, \mathbf{u}'_a) B(\lambda, \mathbf{u}_b) \end{aligned}$$

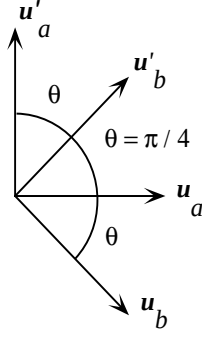


FIG. 14.2: Choix des directions de mesures d'Alice et Bernard conduisant à une violation de l'inégalité de Bell.

qui intervient dans la définition de S :

$$S = \frac{4}{\hbar^2} \int \mathcal{P}(\lambda) \mathcal{S}(\lambda) d\lambda .$$

Cette quantité $\mathcal{S}(\lambda)$ peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} \mathcal{S}(\lambda) &= A(\lambda, \mathbf{u}_a) (B(\lambda, \mathbf{u}_b) + B(\lambda, \mathbf{u}'_b)) \\ &+ A(\lambda, \mathbf{u}'_a) (B(\lambda, \mathbf{u}'_b) - B(\lambda, \mathbf{u}_b)) , \end{aligned} \quad (14.13)$$

ce qui vaut toujours $\pm \hbar^2/2$. En effet les quantités $B(\lambda, \mathbf{u}_b)$ et $B(\lambda, \mathbf{u}'_b)$ ne peuvent prendre que deux valeurs $+\hbar/2$ ou $-\hbar/2$. Elles sont donc égales ou opposées. Dans le premier cas, la seconde ligne de (14.13) est nulle, et la première vaut $\pm \hbar^2/2$. Dans le deuxième cas, c'est la première ligne de (14.13) qui est nulle, et la seconde vaut $\pm \hbar^2/2$. Il ne reste plus qu'à multiplier $\mathcal{S}(\lambda)$ par $\mathcal{P}(\lambda)$ et à intégrer sur λ pour obtenir l'inégalité recherchée.

En ce qui concerne le deuxième point du théorème de Bell, il suffit d'exhiber une situation pour laquelle l'inégalité (14.12) est explicitement violée. Considérons pour cela les vecteurs $\mathbf{u}_a$, $\mathbf{u}'_a$, $\mathbf{u}_b$, et $\mathbf{u}'_b$ représentés sur la figure 14.2 :

$$\mathbf{u}_b \cdot \mathbf{u}_a = \mathbf{u}_a \cdot \mathbf{u}'_b = \mathbf{u}'_b \cdot \mathbf{u}'_a = -\mathbf{u}_b \cdot \mathbf{u}'_a = \frac{1}{\sqrt{2}} . \quad (14.14)$$

En utilisant (14.10), on trouve alors :

$$S = -2\sqrt{2} , \quad (14.15)$$

en violation flagrante de l'inégalité (14.12).

Après ce pas considérable fait par Bell, qui faisait passer du débat d'idées à un critère quantitatif, la balle se trouvait dans le camp des expérimentateurs. La mécanique quantique a-t-elle toujours raison, y compris pour le choix d'angles de la figure 14.2, ce qui élimine toute super-théorie réaliste et locale, ou au contraire existe-t-il des situations expérimentales où la mécanique quantique peut être mise en défaut, laissant ainsi la place à la théorie plus complète que souhaitait Einstein ?

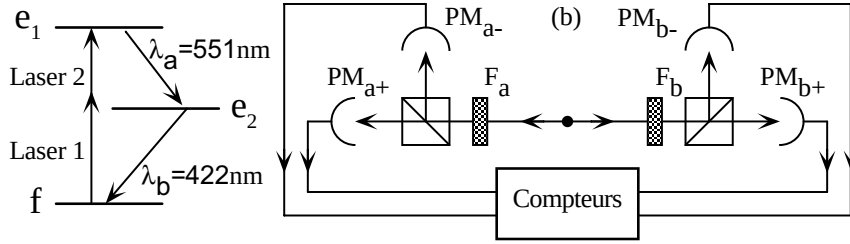


FIG. 14.3: (a) Schéma des niveaux de l'atome de calcium utilisés pour produire les paires de photons corrélés en polarisation. (b) Les photons a et b sont filtrés en fréquence (F_a transmet les photons a et bloque les photons b , et vice versa pour F_b), puis détectés sur des photomultiplicateurs PM_{a+} , PM_{a-} , PM_{b+} et PM_{b-} . Les cubes polariseurs sont l'analogie d'appareils Stern et Gerlach : ils transmettent les photons avec la polarisation $|\uparrow\rangle$ vers les détecteurs PM_{a+} , PM_{b+} , et défléchissent les photons avec la polarisation $|\rightarrow\rangle$ vers les détecteurs PM_{a-} , PM_{b-} . Comme les photons sont émis de manière quasi-isotrope, on ne prend en compte qu'une faible fraction ($\sim 10^{-5}$) des paires de photons émises.

1.4 Les tests expérimentaux

C'est au début des années 70 que furent menées les premières expériences recherchant une violation de l'inégalité de Bell. Ces expériences ont porté sur des photons, plutôt que sur des particules de spin $1/2$, car il est expérimentalement plus simple de produire un état intriqué du type (14.2).

La transposition de la démonstration qui précède au cas d'une paire de photons est très simple. Les états de spin $|\pm z\rangle$ sont remplacés par les états de polarisation du photon, $|\uparrow\rangle$ et $|\rightarrow\rangle$ pour une polarisation linéaire respectivement verticale et horizontale. Les états $|+x\rangle$ et $|-x\rangle$, combinaisons symétrique et antisymétrique de $|\pm z\rangle$, sont remplacés par les états polarisés linéairement à ± 45 degrés de la verticale :

$$|\nearrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\rightarrow\rangle) \quad |\nwarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|\uparrow\rangle + |\rightarrow\rangle) \quad (14.16)$$

Les tentatives initiales, menées entre 1970 et 1975 aux USA et en Italie, donnèrent des résultats contradictoires quant à la violation de l'inégalité de Bell. Ce sont des expériences de Fry et Thomson au Texas en 1976, et surtout celles du groupe d'Alain Aspect à Orsay entre 1980 et 1982, qui mirent en évidence la première violation claire de l'inégalité de Bell dans une situation très proche de l'expérience de pensée décrite ci-dessus⁶. Les expériences d'Aspect utilisent des paires de photons émises dans une *cascade atomique* d'atomes de calcium (figure 14.3). Au moyen de lasers, ces atomes de calcium sont portés dans un niveau atomique excité e_1 . Celui-ci, de durée de vie 15 ns,

⁶A. Aspect, P. Grangier et G. Roger, Phys. Rev. Lett. **49**, 91 (1982) ; A. Aspect, J. Dalibard et G. Roger, Phys. Rev. Lett. **49**, 1804 (1982).

se désexcite vers un niveau excité e_2 en émettant un photon a , de longueur d'onde $\lambda_a = 551$ nm. Ce niveau e_2 , de durée de vie 5 ns, se désexcite lui-même vers le niveau fondamental f en émettant un deuxième photon b , de longueur d'onde $\lambda_b = 422$ nm. Le niveau initial e_1 et le niveau final f sont de moment cinétique nul, alors que le niveau intermédiaire e_2 est de moment cinétique 1. Dans ces conditions, on peut montrer que l'état de polarisation de la paire de photons émise est :

$$|\Psi_p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a:\uparrow; b:\uparrow\rangle + |a:\rightarrow; b:\rightarrow\rangle) . \quad (14.17)$$

Cet état intriqué conduit au même type de corrélations que l'état singulet de spin envisagé plus haut. Le raisonnement de Bell indique qu'une certaine quantité S' , faisant intervenir des fonctions de corrélation entre les polarisations des photons détectés, doit vérifier $|S'| \leq 2$ pour toute théorie à variables cachées locale. Le résultat d'Orsay $S' = 2,697 \pm 0,015$ viole cette inégalité et il est en très bon accord avec la prédiction de la mécanique quantique $S' = 2,70$. La super-théorie réaliste et locale qui devait supplanter la mécanique quantique dans l'esprit d'EPR ne peut donc pas exister, au moins pour ce système, et les physiciens doivent désormais apprendre à vivre avec l'indéterminisme fondamental de la mécanique quantique.

2 La cryptographie quantique

Le but de la cryptographie est la transmission d'un message d'un émetteur (Alice) vers un récepteur (Bernard), minimisant les risques qu'un espion puisse intercepter et décoder ce message. La cryptographie classique fait pour cela appel à des méthodes de codage sophistiquées, qui ne peuvent être « cassées » en un temps raisonnable compte tenu des moyens de calcul actuellement disponibles. La cryptographie quantique fonctionne sur un principe différent : elle permet à Alice et Bernard de s'assurer qu'aucun espion n'a intercepté leur message !

2.1 La communication entre Alice et Bernard

Un message peut toujours être codé en langage binaire, c'est-à-dire par une suite de 0 et de 1. Chaque nombre, 0 ou 1, représente une information élémentaire, ou encore *bit*. Pour transmettre son message, nous supposons qu'Alice envoie vers Bernard un faisceau de particules de spin 1/2, avec un flux bien contrôlé, et que Bernard détecte ces particules une par une dans un appareil de Stern et Gerlach. Chaque particule transporte par l'intermédiaire de son état de spin un bit.

Supposons dans un premier temps qu'Alice envoie chaque particule dans l'état $|+z\rangle$ ou $|-z\rangle$. Par convention $|+z\rangle$ représente la valeur 1 et $|-z\rangle$ la valeur 0. Bernard oriente son appareil de Stern et Gerlach le long de l'axe z , mesure l'état de spin des particules qui arrivent et reconstitue ainsi le

Numéro de la particule	1	2	3	4	5	6	7	8
Axe choisi par Alice (gardé secret)	z	z	x	z	z	x	x	z
Etat choisi par Alice (gardé secret)	+	−	+	−	−	−	+	−
Axe choisi par Bernard (diffusé publiquement)	z	x	x	z	x	z	x	x
Etat mesuré par Bernard (diffusé publiquement)	+	−	+	−	−	+	+	+
Mesure utile ?	oui	non	oui	oui	non	non	oui	non

FIG. 14.4: Détection éventuelle d'un espion : Alice recherche parmi les mesures effectuées avec le même choix d'axes par Bernard et par elle-même (particules 1,3,4 et 7) une éventuelle différence dans les états, qui signalerait la présence d'un espion. Aucune anomalie ne se produit ici. Pour s'assurer de l'absence d'un espion avec une probabilité raisonnable, il faut utiliser en pratique un nombre de mesures bien supérieur à 8.

message d'Alice. Une telle procédure n'a rien de spécifiquement quantique et peut facilement être espionnée. Il suffit que l'espion, situé entre Alice et Bernard, dispose lui-même d'un appareil de Stern et Gerlach qu'il oriente également selon l'axe z . Il mesure l'état de spin de chaque particule incidente, puis émet vers Bernard une particule avec un état de spin identique. Il prend ainsi connaissance du message sans qu'Alice et Bernard ne puissent détecter sa présence.

La situation change radicalement si Alice choisit, pour chacune des particules qu'elle envoie, un des quatre états $|+z\rangle$, $|-z\rangle$, $|+x\rangle$ ou $|-x\rangle$, sans indiquer à quiconque l'axe choisi (x ou z) pour une particule donnée. Supposons donc qu'Alice envoie vers Bernard une série de particules sans chercher pour l'instant à former un message intelligible. Ces particules sont au nombre de 16 pour les figures 14.4,14.5, mais sont beaucoup plus nombreuses en pratique. Ce n'est qu'à la fin de la procédure qu'Alice décidera quelles sont les particules à prendre en compte pour construire le message qu'elle souhaite transmettre.

Que peut faire Bernard dans ce cas ? Il va orienter de manière arbitraire l'axe de son appareil de Stern et Gerlach, x ou z . Pour la moitié des particules (en moyenne), son choix coïncide avec celui d'Alice ; dans ce cas, le bit qu'il détecte est significatif : si Alice a envoyé une particule $|+x\rangle$ et si Bernard oriente son appareil de Stern et Gerlach selon la direction x , il mesure effectivement $+$ avec une probabilité de 1. Pour l'autre moitié des particules, Bernard ne choisit pas le même axe qu'Alice et sa mesure est sans intérêt : si Alice a envoyé $|+x\rangle$ et si Bernard choisit l'axe z , alors il détecte $+$ avec une probabilité $1/2$ et $-$ avec une probabilité $1/2$.

Pour s'assurer qu'un espion n'a pas intercepté la transmission, Bernard

diffuse publiquement l'ensemble de ses choix d'axes, x ou z , ainsi qu'une fraction des résultats obtenus, $+$ ou $-$. Par exemple, pour les 16 particules des figures 14.4 et 14.5, Bernard diffuse publiquement ses 16 choix d'axes, ainsi que les 8 premiers résultats obtenus. A l'examen de ces résultats, Alice peut détecter la présence éventuelle d'un espion. Son raisonnement est le suivant. L'espion ne connaît pas plus que Bernard l'orientation x ou z qu'elle a choisie pour chaque particule. Supposons donc que l'espion oriente lui aussi son appareil de Stern et Gerlach de manière arbitraire selon x ou z , et qu'il émette à chaque détection une particule dont l'état de spin est identique à ce qu'il vient de mesurer. Ainsi, s'il choisit l'axe x et qu'il mesure $+$, il émet vers Bernard une particule $|+x\rangle$. Un tel comportement est en fait détectable car il introduit des erreurs au niveau des détections de Bernard.

Considérons par exemple le cas où Alice a envoyé une particule $|+z\rangle$, où Bernard a également orienté son appareil de Stern et Gerlach selon l'axe z , mais où l'espion a orienté son appareil de Stern et Gerlach selon x . L'espion va mesurer $+$ avec une probabilité $1/2$ et $-$ avec une probabilité $1/2$. Selon son résultat, il émet ensuite vers Bernard une particule dans l'état $|+x\rangle$ ou $|-x\rangle$. Dans les deux cas, avec son appareil de Stern et Gerlach orienté selon z , Bernard peut mesurer $+$ avec une probabilité $1/2$ et $-$ avec une probabilité $1/2$. Si l'espion n'avait pas été présent, Bernard aurait dû mesurer $+$ avec une probabilité de 1.

Alice va donc s'intéresser, parmi tous les résultats diffusés publiquement par Bernard, à ceux où son propre choix d'axes coïncide avec celui de Bernard (figure 14.4). Si aucun espion n'est présent, les résultats de Bernard doivent être identiques à ce qu'a émis Alice. Dans le cas contraire, il doit y avoir des différences dans 25% des cas. Ainsi, si Bernard annonce publiquement 1000 résultats, 500 en moyenne seront utilisables par Alice, et un espion aura introduit une erreur pour 125 d'entre eux, toujours en moyenne. La probabilité pour qu'un espion effectivement présent ne soit pas détecté par une telle procédure est de $(3/4)^{500} \sim 3 \times 10^{-63}$, ce qui est complètement négligeable.

Une fois qu'Alice s'est assurée qu'aucun espion n'a intercepté leur communication, elle diffuse publiquement le numéro des mesures que Bernard doit considérer pour reconstruire le message qu'elle souhaite transmettre. Elle les choisit simplement parmi la suite de bits pour lesquels Bernard et elle ont fait le même choix d'axes, et pour lesquels Bernard n'a pas diffusé publiquement son résultat (*cf* figure 14.5).

2.2 Le théorème de non-clonage quantique

Dans le paragraphe qui précède, nous avons supposé que l'espion choisissait de manière arbitraire l'orientation de son appareil de Stern et Gerlach pour chaque particule, puis émettait vers Bernard une particule dans un état de spin correspondant à son résultat de mesure. On peut se demander s'il s'agit de la meilleure stratégie pour lui éviter d'être détecté. En particulier, si l'espion pouvait cloner la particule incidente émise par Alice en deux autres particules

Numéro de la particule	9	10	11	12	13	14	15	16
Axe choisi par Alice (gardé secret)	x	z	x	z	z	x	z	z
Etat choisi par Alice (gardé secret)	+	−	+	+	−	−	+	−
Axe choisi par Bernard (diffusé publiquement)	z	z	x	x	z	z	z	x
Etat mesuré par Bernard (gardé secret)	−	−	+	+	−	+	+	+
Mesure utile ?	non	oui	oui	non	oui	non	oui	non

FIG. 14.5: Après s'être assurée de l'absence d'un espion, Alice choisit parmi les mesures utiles celles qui lui permettent de communiquer son message. Par exemple, pour communiquer le message « 1,1 », c'est-à-dire « +, + », elle demande (publiquement) à Bernard de considérer les résultats de ses mesures 11 et 15.

avec le même état de spin, il lui serait possible de renvoyer vers Bernard une de ces deux particules, tout en gardant l'autre particule pour effectuer sa propre mesure. L'espion serait alors indétectable.

Ce clonage d'un état inconnu est (heureusement pour Alice et Bernard) impossible en mécanique quantique⁷. On ne peut pas générer de manière fiable une ou plusieurs copies d'un état quantique, à moins que cet état ne soit partiellement connu auparavant. Pour démontrer ce résultat, notons $|\alpha_1\rangle$ un état quantique original à dupliquer. Le système sur lequel la copie doit « s'imprimer » est initialement dans un état connu que nous notons $|\phi\rangle$ (l'équivalent d'une feuille blanche dans une photocopieuse). L'évolution du système total *original + copie* durant l'opération de clonage doit donc être :

$$\text{clonage : } |\text{original} : \alpha_1\rangle \otimes |\text{copie} : \phi\rangle \longrightarrow |\text{original} : \alpha_1\rangle \otimes |\text{copie} : \alpha_1\rangle \quad (14.18)$$

Cette évolution est régie par un hamiltonien que nous ne chercherons pas à préciser, mais qui ne dépend pas de $|\alpha_1\rangle$ puisque celui-ci est par hypothèse inconnu. Pour un autre état de l'original $|\alpha_2\rangle$ (orthogonal à $|\alpha_1\rangle$), on doit également avoir :

$$\text{clonage : } |\text{original} : \alpha_2\rangle \otimes |\text{copie} : \phi\rangle \longrightarrow |\text{original} : \alpha_2\rangle \otimes |\text{copie} : \alpha_2\rangle . \quad (14.19)$$

L'impossibilité du clonage apparaît alors pour l'état initial

$$|\alpha_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha_1\rangle + |\alpha_2\rangle) . \quad (14.20)$$

⁷W. K. Wothers and W. H. Zurek, Nature **299**, 802 (1982).

Si l'opération de copie fonctionne pour cet état, on doit trouver :

$$\text{clonage : } |\text{original} : \alpha_3\rangle \otimes |\text{copie} : \phi\rangle \longrightarrow |\text{original} : \alpha_3\rangle \otimes |\text{copie} : \alpha_3\rangle . \quad (14.21)$$

Mais la linéarité de l'équation de Schrödinger impose par combinaison linéaire de (14.18) et (14.19) :

$$|\text{original} : \alpha_3\rangle \otimes |\text{copie} : \phi\rangle \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|\text{original} : \alpha_1\rangle \otimes |\text{copie} : \alpha_1\rangle + |\text{original} : \alpha_2\rangle \otimes |\text{copie} : \alpha_2\rangle) .$$

Cet état final intriqué est différent de l'état souhaité (14.21).

L'examen de cette démonstration permet de comprendre l'apport de la mécanique quantique à la cryptographie. Si on se limite à une transmission à deux états $|\alpha_1\rangle = | + z \rangle$ et $|\alpha_2\rangle = | - z \rangle$, alors l'espion peut rester indétectable comme nous l'avons vu au début du paragraphe précédent. Les deux opérations (14.18) et (14.19) sont possibles, ne serait-ce qu'en mesurant l'état de spin de la particule incidente le long de l'axe z , puis en émettant une (ou plusieurs) particules dans le même état. C'est le fait de pouvoir utiliser simultanément les états $|\alpha_1\rangle$, $|\alpha_2\rangle$ et des combinaisons linéaires de ces états $|\alpha_3\rangle = |\pm : x\rangle$ qui fait l'originalité de la cryptographie quantique, et qui interdit toute duplication fiable d'un message intercepté par un espion.

2.3 Les montages expérimentaux actuels

Comme pour les tests de l'inégalité de Bell, les montages réels utilisent des photons plutôt que des particules de spin $1/2$. Diverses méthodes peuvent être utilisées pour coder l'information sur les photons ; nous considérerons seulement le codage en polarisation, qui est effectivement utilisé en pratique. Alice utilise quatre états définissant deux bases non orthogonales, qui permettent chacune de coder les bits 0 et 1, par exemple sous la forme :

$$|\uparrow\rangle : 1 \quad |\rightarrow\rangle : 0 \quad |\nearrow\rangle : 1 \quad |\nwarrow\rangle : 0 \quad (14.22)$$

Un enjeu des montages réels de cryptographie quantique est d'obtenir une distance de transmission suffisante. On obtient actuellement des distances de l'ordre de la dizaine de kilomètres, en utilisant des techniques empruntées aux télécommunications optiques, et en particulier en transmettant les photons dans des fibres optiques.

Un point important à considérer est la source lumineuse utilisée. Le théorème de non clonage quantique, essentiel pour garantir la sécurité du système, s'applique à des photons considérés individuellement. Au contraire, les impulsions lumineuses généralement utilisées dans les systèmes de télécommunications contiennent un très grand nombre de photons, typiquement plus de 10^6 . Si l'on utilise un codage en polarisation pour de telles impulsions, le théorème de non clonage quantique ne s'applique pas. L'espion peut prélever

pour chaque impulsion une petite partie de la lumière envoyée par Alice, et il peut ainsi identifier la polarisation utilisée, en introduisant des erreurs négligeables dans la transmission. Pour garantir la sécurité du message, il faut donc en principe que chaque impulsion contienne un photon et un seul. Cette condition est difficile à obtenir, et on se contente en pratique de la méthode suivante : Alice atténue fortement les impulsions pour que la probabilité p d'avoir un photon dans chaque impulsion soit petite devant un. La probabilité d'avoir deux photons sera alors $p^2 \ll p$, ce qui signifie que les impulsions à deux photons (ou davantage) seront très peu nombreuses. Evidemment, la plupart des impulsions ne contiendront aucun photon, ce qui est un défaut de la méthode : on doit coder l'information de manière redondante. On considère généralement qu'une valeur de p comprise entre 0,01 et 0,1 constitue un compromis acceptable.

Cette question étant résolue, l'essentiel du montage fait appel aux technologies des télécommunications optiques. La source est un laser impulsif fortement atténué, et le codage en polarisation s'effectue directement dans la fibre optique grâce à des modulateurs intégrés. Les impulsions atténuées sont détectées grâce à des *photodiodes à avalanche*, qui transforment un photon unique en une impulsion électrique macroscopique grâce à un processus de multiplication d'électrons. Afin d'identifier sans ambiguïté les photons émis par Alice et détectés par Bernard, des impulsions électriques synchrones du laser émetteur sont transmises par voie conventionnelle, et jouent un rôle d'horloge. Finalement, une gestion informatique est indispensable pour réaliser toutes les procédures décrites dans le paragraphe précédent, et en particulier pour tester l'absence d'espionnage sur la ligne.

A l'heure actuelle, les systèmes qui ont été réalisés sont des prototypes de démonstration et non des systèmes opérationnels. Ils ont permis de tester divers paramètres pertinents, comme la distance et le taux de transmission, les taux d'erreurs... En fait, le développement de ces systèmes a pour l'instant un caractère prospectif, car les systèmes cryptographiques conventionnels (non quantiques) sont considérés comme très sûrs par leurs utilisateurs, civils ou militaires. Pourtant, cette confiance a été un peu ébranlée en 1994 ; ce point sera détaillé dans le paragraphe suivant, consacré à l'ordinateur quantique.

3 L'ordinateur quantique

3.1 Les bits quantiques, ou « q-bits »

Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'il est possible de coder un bit d'information (0 ou 1) sur deux états orthogonaux d'une particule de spin 1/2 ou d'un photon polarisé. Que se passe-t-il alors, du point de vue du contenu d'information, si la particule est placée dans une combinaison linéaire de ces deux états ? En termes imagés, le bit ne vaudra plus 0 ou 1, mais sera dans une superposition linéaire de ces deux valeurs. Pour prendre en compte cette possibilité, on introduit la notion de « q-bit », ou bit quantique, qui

contrairement au bit classique, admet l'existence de tels états intermédiaires. La notion de q-bit n'est en elle-même pas très riche, mais nous allons voir qu'elle a des implications intéressantes si l'on considère un ordinateur quantique, basé sur la manipulation d'un grand nombre de q-bits.

Nous prendrons une définition très simplifiée d'un ordinateur, en le considérant comme un appareil capable d'effectuer des opérations sur des ensembles de N bits appelés « registres ». Le contenu d'un registre est un mot binaire, qui représente un nombre mémorisé par l'ordinateur. Pour $N = 3$, on a ainsi 8 mots possibles :

$$(+, +, +)(+, +, -)(+, -, +)(+, -, -)(-, +, +)(-, +, -)(-, -, +)(-, -, -)$$

Considérons maintenant un q-registre, formé d'un ensemble de N q-bits. Les 2^N états possibles du registre classique vont alors définir une base de l'espace des états du q-registre, qui pourra quant à lui être placé dans une superposition linéaire arbitraire de tous les états de base :

$$|\Psi\rangle = \sum_{\sigma_1=\pm} \sum_{\sigma_2=\pm} \sum_{\sigma_3=\pm} C_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3} |\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\rangle \quad \text{pour } N = 3 .$$

Supposons maintenant que l'ordinateur calcule, c'est à dire effectue une opération sur l'état du q-registre. Puisque cette opération est réalisée sur une superposition linéaire d'états, on peut considérer qu'elle est effectuée « en parallèle » sur les 2^N nombres classiques. Cette notion de parallélisme quantique est à la base d'un gain d'efficacité de l'ordinateur, qui peut en principe être exponentiel si les 2^N calculs correspondant à N q-bits sont effectivement réalisés simultanément.

De nombreuses questions se posent immédiatement : sur le plan fondamental, quel type de calculs et quel type d'algorithmes peut-on effectuer avec un tel dispositif, sur le plan pratique, comment peut-on envisager de le réaliser ?

3.2 L'algorithme de Peter Shor

Dans le paragraphe précédent, nous avons fait allusion aux systèmes cryptographiques non quantiques, qui sont souvent appelés protocoles algorithmiques. Un de ces protocoles est fondé sur le fait que certaines opérations mathématiques sont très faciles à réaliser dans un sens, mais beaucoup plus difficiles à réaliser dans l'autre. Par exemple, il est simple et rapide pour un ordinateur de calculer le produit de deux nombres ; en revanche, il est en général beaucoup plus difficile de décomposer un produit en ses facteurs premiers. Ainsi, si l'on considère le produit P de deux grands nombres premiers, il faut effectuer approximativement $\sqrt{P}$ divisions pour identifier les facteurs. Le temps de calcul augmente exponentiellement avec le nombre de chiffres (ou de bits) de P , et devient rapidement rédhibitoire. La méthode cryptographique fondée sur cette remarque et initialement proposée par Rivest, Shamir et Adelman, est actuellement très répandue (cartes bancaires, transactions électroniques...), et elle est considérée comme étant extrêmement sûre.

Aussi peut-on imaginer sans peine l'impact qu'a eu un article publié en 1994 par un chercheur américain, Peter Shor, qui prétendait qu'un ordinateur quantique pourrait factoriser le produit de deux nombres premiers en un temps réduit d'un facteur exponentiel par rapport aux ordinateurs classiques ! L'effervescence étant maintenant retombée, la situation semble être la suivante : l'algorithme proposé par Peter Shor est correct dans son principe, et apporte bien le gain d'efficacité escompté. Par contre, la réalisation d'un ordinateur quantique compétitif semble hors de portée de la technologie actuelle, bien qu'elle ne soit pas exclue par les lois de la physique.

3.3 Principe du fonctionnement d'un ordinateur quantique

Nous ne tenterons pas ici d'explicitier l'algorithme de Shor, mais simplement de donner quelques idées intuitives sur la façon dont un ordinateur quantique peut effectuer un calcul. Le principe de base est que le calcul doit pouvoir se ramener à une évolution hamiltonienne de l'état initial, suivie d'une « mesure » qui détermine l'état du q-registre, mais interrompt aussi son évolution. Conformément aux principes de la mécanique quantique, la valeur trouvée sera associée à un des états propres de l'observable mesurée, qui correspond ici à un état classique du registre, c'est à dire à un mot binaire. Pour pouvoir effectuer des opérations successives, l'hamiltonien qui régit le système évoluera au cours du temps, sous l'action d'une horloge qui détermine le rythme du calcul. A première vue, la détermination de ce hamiltonien semble être un problème inextricable si l'on souhaite effectuer un calcul non trivial. En fait, on montre que cette construction peut être menée à bien relativement simplement, car un calcul réel peut être décomposé en une succession d'opérations simples n'affectant qu'un ou deux bits. Ces opérations simples sont effectuées par des « portes logiques », dont des exemples bien connus classiquement sont les portes *NON*, *ET*, *OU*,... Les portes quantiques requises par l'algorithme de Shor présentent certaines particularités :

- elles doivent être « réversibles », car découlant d'une évolution hamiltonienne des bits d'entrée ;
- elles doivent manipuler des q-bits, sur lesquels on peut effectuer certaines opérations logiques inconcevables classiquement.

Un exemple simple de porte quantique est la porte $\sqrt{NON}$, qui prépare un q-bit dans une superposition linéaire à poids égaux des valeurs 0 et 1 (c'est une rotation de $\pi/2$ pour un spin 1/2). Il faut appliquer deux fois cette porte pour inverser 0 et 1 (porte *NON*), d'où le nom de porte $\sqrt{NON}$.

On pourrait penser qu'il suffit ensuite de faire évoluer l'ordinateur vers un état à une seule composante, qui serait la valeur recherchée. En fait, très peu d'algorithmes se prêtent à une manipulation aussi simple. L'état final de l'ordinateur est en général encore une superposition linéaire, et le résultat obtenu est donc aléatoire. Par exemple, si l'on considère l'algorithme de Shor, le résultat obtenu doit plutôt être considéré comme un « indice » permettant la factorisation ; il est facile de vérifier par un moyen conventionnel si

la réponse est la bonne, et de relancer le calcul sinon. Peter Shor a montré que cette procédure d'essai-erreur fournit la bonne réponse avec une probabilité arbitrairement proche de un, en effectuant un nombre d'essais qui croît linéairement avec le nombre de chiffres du nombre à factoriser, et non plus exponentiellement.

3.4 La décohérence

Le principe d'un ordinateur quantique est donc compatible avec les lois de la physique, et un tel ordinateur semble réalisable, du moins tant que l'on considère des calculs simples, ne faisant intervenir qu'un petit nombre de portes. Lorsqu'on atteint des tailles de calcul importantes, l'état global de l'ordinateur se présente comme une superposition linéaire d'un très grand nombre d'états, dont l'évolution doit être contrôlée tout en préservant toutes les propriétés de la superposition linéaire. Il n'est pas clair à l'heure actuelle que ce type de système est réalisable en pratique, et les recherches portent essentiellement dans deux directions :

- d'une part, il faut que le q-registre en évolution soit extraordinairement bien isolé de l'environnement extérieur. Tout couplage avec cet environnement va en effet induire un effet de « décohérence », susceptible de brouiller la superposition linéaire.
- d'autre part, il faut prévoir en cas de perturbation des « codes de correction d'erreurs » capables de remettre l'ordinateur dans l'état qui était le sien avant l'action de la perturbation extérieure.

Ces deux voies - choix du système et codes de correction - sont très activement étudiées, et les questions soulevées ont stimulé aussi bien l'algorithmique que la physique quantique expérimentale. Il est actuellement très difficile de prévoir l'issue de ces recherches, mais il est tout à fait envisageable que des opérations logiques simples trouvent à moyen terme des applications dans les systèmes de cryptographie quantique.

Pour en savoir plus

- Concernant le problème EPR : *Les implications conceptuelles de la mécanique quantique*, Colloque de la Fondation Hugot du Collège de France, J. Physique **42**, colloque C2 (1981); *Quantum theory and measurement*, édité par J. A. Wheeler et W. H. Zurek (Princeton University Press, 1983); F. Laloë, *Les surprenantes prédictions de la mécanique quantique*, La Recherche, novembre 1986.
- Concernant les inégalités de Bell, voir : J. S. Bell, Physics **1**, 195 (1964); voir aussi J. Bell, *Speakable and unspeakable in quantum mechanics*, Cambridge University Press (1993). L'inégalité que nous avons démontrée dans ce chapitre est une version modifiée du résultat initial de Bell, due à J. F. Clauser, M. A. Horne, A. Shimony, et R. A. Holt, Phys. Rev. Lett. **23**, 880 (1969).

- La téléportation quantique est un concept qui découle directement des propriétés des états intriqués. Voir l'exercice ci-dessous et *Logique et calculs de la téléportation*, J.P. Delahaye ; *La téléportation quantique*, A. Zeilinger, Pour la Science, juin 2000 (p. 28 et p. 36).
- La cryptographie quantique est présentée de manière détaillée dans : A. Ekert, *La mécanique quantique au secours des agents secrets*, La Recherche, juin 1991 ; C. Bennett, G. Brassard et A. Ekert, *Quantum Cryptography*, Scientific American, octobre 1992. Voir aussi : P. Zimmermann, *Cryptographie et réseau*, Pour la Science, juin 1999, p. 38.
- Pour approfondir les notions présentées dans ce chapitre sur les ordinateurs quantiques, voir par exemple S. Lyod, *Les ordinateurs quantiques*, Pour la Science, décembre 1995, et le débat du numéro de novembre 1996 de La Recherche : A. Barenco, A. Ekert, C. Macchiavello, A. Sanpera, *L'ordinateur sous le charme quantique : Un saut d'échelle pour les calculateurs* ; S. Haroche et J.-M. Raimond, *L'ordinateur quantique : rêve ou cauchemar ?* ; N. Gisin, *Les promesses de l'information quantique*, La Recherche, janvier 2000, p. 46 ; M. Reed et J. Tour, *Les ordinateurs moléculaires*, Pour la Science, août 2000, p. 78.

Exercices

1. Mesures de Bell. On considère un système formé de deux particules de spin $1/2$, dont l'état de spin le plus général s'écrit :

$$\alpha|+; +\rangle + \beta|+; -\rangle + \gamma|-\rangle + \delta|-\rangle \quad (14.23)$$

avec $|\alpha|^2 + |\beta|^2 + |\gamma|^2 + |\delta|^2 = 1$.

- On fait une mesure du spin de chaque particule selon l'axe z . Quels sont les résultats de mesure et leur probabilité ?
- Plutôt que la mesure précédente, on effectue une mesure qui projette l'état de spin des deux particules sur un des quatre états de la *base de Bell* :

$$\begin{aligned} |\Psi_+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|+; +\rangle + |-\rangle) & |\Phi_+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|+; -\rangle + |-\rangle) \\ |\Psi_-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|+; +\rangle - |-\rangle) & |\Phi_-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|+; -\rangle - |-\rangle) \end{aligned}$$

Quelle est la probabilité de chacun des quatre résultats possibles ?

2. La téléportation quantique. Alice dispose d'une particule A de spin $1/2$, dans un état de spin qu'elle souhaite téléporter vers Bernard :

$$\alpha|+\rangle + \beta|-\rangle \quad \text{avec} \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 .$$

Alice et Bernard disposent également d'une paire de particules B et C de spin $1/2$, préparées dans l'état singulet (cf. figure 14.6) :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|+; -\rangle - |-\rangle) .$$

- Alice effectue une mesure de l'état de spin de AB qui projette cet état sur un des quatre vecteurs de la base de Bell de AB (cf. exercice précédent). Quelles sont les probabilités des quatre résultats possibles ?
- On suppose qu'Alice trouve la paire AB dans l'état $|\Phi_{-}\rangle$. Quel est l'état de spin de la particule C après cette mesure ?
- En déduire le principe de la téléportation.
- Ce principe peut-il être utilisé pour transmettre une information d'Alice vers Bernard plus rapidement que par des voies classiques (et donc limitées par la vitesse de la lumière) ?

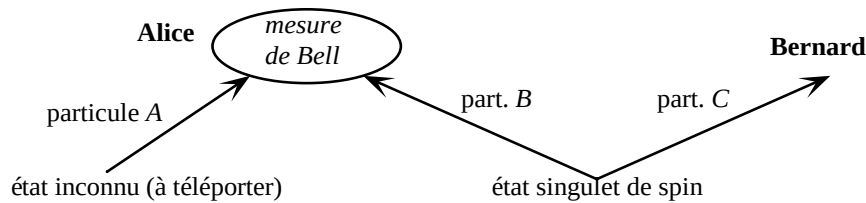


FIG. 14.6: Principe de la téléportation de l'état quantique d'une particule.

Chapitre 15

Lagrangien et hamiltonien, force de Lorentz en mécanique quantique

La nature agit toujours par les voies les plus courtes.

Pierre de Fermat

Quand une particule de charge q est en mouvement de vitesse $\mathbf{v}$ dans un champ magnétique $\mathbf{B}$, la force de Lorentz $q \mathbf{v} \times \mathbf{B}$ agissant sur la particule ne dérive pas d'un potentiel. La formulation de la mécanique quantique que nous avons présentée précédemment ne s'applique donc pas. Le but de ce chapitre est de généraliser cette formulation pour aboutir à l'hamiltonien quantique permettant de traiter ce problème.

Nous pourrions parfaitement introduire cet hamiltonien sans autre justification que dire qu'il rend compte des phénomènes observés. Mais il est instructif de la faire précéder de considérations sur la mécanique classique. En effet, le développement de la mécanique analytique au XVIII^e et XIX^e siècles, sous l'impulsion de d'Alembert, Euler, Lagrange, Hamilton, etc., avait permis de dégager une étonnante structure géométrique de cette théorie, dont la formulation repose sur un principe variationnel, le *principe de moindre action*. Ce fut une des premières grandes découvertes de Dirac en 1925 et 1926 de montrer que la même structure est à la base de la mécanique quantique. A partir de cette constatation, le principe de correspondance apparaît sous une forme beaucoup plus profonde, et permet de traiter des problèmes complexes, impossibles à aborder sans cette analyse.

Nous rappelons au § 1 les éléments de la formulation lagrangienne de la mécanique, fondée sur le principe de moindre action. Au § 2, nous passons à la formulation « canonique » de Hamilton et Jacobi, pour faire ressortir au § 3 ce parallélisme entre mécanique classique et mécanique quantique ; le mot *hamiltonien* si souvent employé jusqu'ici prendra alors tout son sens. Au § 4, nous donnons les formulations lagrangienne et hamiltonienne du problème qui nous intéresse, le mouvement d'une particule chargée dans un champ

électromagnétique. Enfin, au § 5, nous transposons le résultat en mécanique quantique, en tenant compte éventuellement du moment magnétique intrinsèque de la particule.

1 Formalisme lagrangien et principe de moindre action

Dans sa *Mécanique analytique*, en 1787, un siècle après les *Principia* de Newton, Lagrange propose une façon nouvelle de considérer les problèmes de mécanique. Au lieu de déterminer la position $\mathbf{r}(t)$ et la vitesse $\mathbf{v}(t)$ d'une particule à l'instant t connaissant son état initial $\mathbf{r}(0), \mathbf{v}(0)$, Lagrange se pose la question sous l'angle suivant : quelle est la *trajectoire effectivement suivie* par la particule si, partant de $\mathbf{r}_1$ à l'instant t_1 , elle arrive en $\mathbf{r}_2$ à t_2 ?

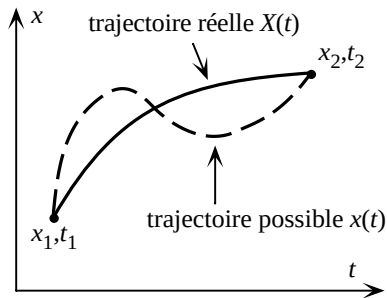


FIG. 15.1: Exemples de trajectoires partant de x_1 à l'instant t_1 et aboutissant en x_2 à l'instant t_2 . Parmi toutes ces trajectoires, la trajectoire physique effectivement suivie par la particule est celle qui rend l'action S extrémale.

1.1 Principe de moindre action

Pour simplifier, considérons d'abord le cas d'une seule dimension d'espace. Parmi l'infinité de trajectoires possibles (voir figure 15.1) telles que :

$$x(t_1) = x_1 \quad x(t_2) = x_2, \quad (15.1)$$

quelle est la loi qui détermine la bonne ? Lagrange sait¹ qu'on peut répondre à cette question par le « principe d'économie naturelle », expression due à Fermat et reprise par Maupertuis et par Leibniz (qui l'appelle principe du « meilleur »). La prescription de Lagrange est la suivante :

1. Tout système mécanique est caractérisé par une fonction de Lagrange ou lagrangien $\mathcal{L}(x, \dot{x}, t)$, dépendant de la coordonnée x , de sa dérivée par rapport au temps $\dot{x} = dx/dt$, et éventuellement du temps. Les quantités x et $\dot{x}$ sont appelées variables d'état. Par exemple, pour une particule dans un potentiel, on a :

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - V(x, t) \quad . \quad (15.2)$$

¹En toute rigueur, le principe variationnel tel que nous le présentons, a été formulé par Hamilton en 1828. Pour alléger la présentation, la chronologie est « rétrécie ».

2. Pour toute trajectoire $x(t)$ vérifiant (15.1), on définit l'action S par l'intégrale :

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(x, \dot{x}, t) dt \quad . \quad (15.3)$$

Le principe de moindre action dit que la trajectoire physique effectivement suivie $X(t)$ est telle que S soit minimale, ou plus généralement extrémale.

1.2 Equations de Lagrange

Soit $X(t)$ la vraie trajectoire. Considérons une trajectoire $x(t)$ *infinitement voisine* de $X(t)$, partant elle aussi de x_1 à t_1 , et aboutissant en x_2 à t_2 :

$$x(t) = X(t) + \delta x(t), \quad \dot{x}(t) = \dot{X}(t) + \delta \dot{x}(t), \quad \delta \dot{x}(t) = \frac{d}{dt} \delta x(t), \quad (15.4)$$

avec par hypothèse :

$$\delta x(t_1) = \delta x(t_2) = 0 \quad . \quad (15.5)$$

A l'ordre un en δx , la variation de S est

$$\delta S = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} \delta x(t) + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} \delta \dot{x}(t) \right) dt \quad .$$

En intégrant le deuxième terme par parties et en tenant compte de (15.5), on obtient :

$$\delta S = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} \right) \right) \delta x(t) dt \quad . \quad (15.6)$$

Le principe de moindre action entraîne que δS doit être nul quelle que soit la fonction infinitésimale $\delta x(t)$. Par conséquent, l'équation qui détermine la trajectoire effective est *l'équation de Lagrange* :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} \right) \quad (15.7)$$

On vérifiera sans peine qu'on retrouve l'équation du mouvement habituelle $m\ddot{x} = -dV/dx$ pour une particule ponctuelle dans le potentiel $V(x, t)$ si on considère le lagrangien (15.2).

La généralisation à s degrés de liberté : $\{x_i, \dot{x}_i\}, i = 1, \dots, s$ (avec par exemple $s = 3N$ pour N particules dans l'espace à trois dimensions) est immédiate ; on a un lagrangien $\mathcal{L}(\{x_i\}, \{\dot{x}_i\}, t)$ et l'ensemble d'équations de Lagrange :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_i} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}_i} \right) \quad i = 1, \dots, s \quad (15.8)$$

Remarques

1) Les équations de Lagrange gardent la *même* forme dans tout système de coordonnées. C'est particulièrement commode en pratique pour effectuer

des changements de variables, par exemple pour passer des coordonnées cartésiennes (x, y, z) aux coordonnées sphériques (r, θ, φ) . Les x_i sont appelés coordonnées généralisées.

2) Il est remarquable que les lois de la mécanique se déduisent d'un principe variationnel selon lequel la trajectoire physique est celle qui minimise une certaine quantité (ici, l'action). Presque toutes les lois physiques peuvent être formulées en termes de principes variationnels, comme le principe de Fermat en optique géométrique. Les situations physiquement réalisées apparaissent comme « optimisant » l'effet de diverses contributions en « conflit ».

3) En l'absence de force ($V = \text{Cte}$ dans (15.2)), S est minimum pour une vitesse $\dot{x}$ constante, c'est-à-dire pour un mouvement rectiligne uniforme. La présence du potentiel peut être considérée comme une propriété de *l'espace* qui courbe la trajectoire. Forces et inertie apparaissent comme étant en conflit. La particule suit un chemin de « longueur » minimum, cette longueur étant mesurée par l'action S . Ainsi, on entrevoit qu'un problème mécanique est ramené à un problème géométrique : le mouvement d'une particule, soumise à des forces dérivant d'un potentiel dans un espace *plat* euclidien, peut être transformé dans le mouvement *libre* d'une particule dans un espace *courbe* (elle suit alors des géodésiques). Einstein avait cette idée en tête dès 1908 lorsqu'il construisait la Relativité Générale ; il lui fallut sept ans pour élaborer les détails mathématiques de la théorie finale.

La mise à jour des concepts et principes fondamentaux de la mécanique s'est effectuée au XVII^e siècle. Copernic avait donné la notion de repère. Galilée avait compris le principe d'inertie : le mouvement rectiligne uniforme est un *état* relatif à l'observateur, et non un processus ; c'est la modification de la vitesse qui est *processus*. Le couronnement vint avec Newton.

Après la synthèse newtonienne et la publication en 1687 des *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*, le XVIII^e et le XIX^e siècle sont marqués par une aventure exaltante. Sous l'impulsion de d'Alembert, Maupertuis, des frères Bernoulli (notamment Daniel), d'Euler et de Lagrange, on découvre la véritable structure de la mécanique : une structure géométrique. Une large classe de problèmes peut être ramenée à une question de géométrie pure. D'Alembert, qui le premier comprend l'importance du concept abstrait de masse au travers de la quantité de mouvement et de sa conservation, s'attaque au concept de force introduit par Newton. Pour d'Alembert, le mouvement est le seul phénomène visible, tandis que la « causalité motrice » reste une abstraction. D'où l'idée d'étudier non pas telle trajectoire particulière de la théorie, mais l'ensemble des mouvements qu'elle prévoit (caractériser une force par l'ensemble de ses effets est une vision très moderne). En 1788, un siècle après les *Principia*, Lagrange publie sa *Mécanique analytique*, et donne une nouvelle formulation de la mécanique où est mise en relief cette structure géométrique et globale.

La première formulation d'une loi physique en terme d'un principe de moindre action, effectuée autour de 1640, est issue d'une critique de Fermat sur Descartes et la notion de démonstration (la « démonstration » par Descartes des lois de Snell était en fait erronée). Fermat, mathématicien, est intéressé

par les lois de l'optique, notamment l'égalité des angles d'incidence et de réflexion. Il démontre ces résultats comme étant des propriétés géométriques sur la longueur optique des rayons. Les lois de Descartes prévoient quel sera le chemin suivi par un rayon lumineux initial donné. Dans le point de vue plus général de Fermat, on détermine le chemin effectivement suivi par la lumière pour aller de A à B . A la fin de 1661, Fermat énonce son « principe d'économie naturelle » qui ouvre la direction de recherche, très active encore aujourd'hui, sur les principes variationnels .

1.3 Energie

Supposons le système isolé, c'est-à-dire $\partial\mathcal{L}/\partial t = 0$, et évaluons l'évolution de $\mathcal{L}(x, \dot{x})$ le long de la trajectoire $x(t)$ effectivement suivie :

$$\frac{d\mathcal{L}}{dt}(x, \dot{x}) = \dot{x}(t) \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial x} + \ddot{x}(t) \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial \dot{x}} = \frac{d}{dt} \left(\dot{x}(t) \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial \dot{x}} \right) ,$$

où nous avons transformé le premier terme en tenant compte de l'équation de Lagrange (15.7). Par conséquent :

$$\frac{d}{dt} \left(\dot{x}(t) \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial \dot{x}} - \mathcal{L} \right) = 0 \quad .$$

Pour un système isolé, la quantité :

$$E = \dot{x}(t) \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial \dot{x}} - \mathcal{L} , \quad \left(\text{resp. } E = \sum_{i=1}^s \dot{x}_i(t) \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial \dot{x}_i} - \mathcal{L} \right) \quad (15.9)$$

est conservée au cours du temps : c'est une *intégrale première* du mouvement, l'énergie du système. Dans le cas simple (15.2), nous retrouvons $E = m\dot{x}^2/2 + V(x)$.

2 Formalisme canonique de Hamilton et Jacobi

2.1 Moments conjugués

La quantité

$$p = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial \dot{x}} \quad \left(\text{resp. } p_i = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial \dot{x}_i} \right) , \quad (15.10)$$

qui intervient dans la définition de l'énergie (15.9) s'appelle *moment conjugué* de la variable x , ou *impulsion généralisée*. Dans le cas simple (15.2), $p = m\dot{x}$, mais cela cesse d'être vrai dans des coordonnées non cartésiennes ou, comme nous le verrons, lorsque les forces dépendent de la vitesse. On note que, d'après (15.7), on a :

$$\dot{p} = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial x} , \quad \left(\text{resp. } \dot{p}_i = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial x_i} \right) \quad . \quad (15.11)$$

2.2 Equations canoniques

La description de l'état de la particule (ou du système) par les variables x et p (moment conjugué), au lieu de x et $\dot{x}$, présente certains avantages. Supposons que l'on sache inverser l'équation (15.10) et calculer $\dot{x}$ en fonction de x et p , nouvelles variables d'état. Les équations du mouvement s'obtiennent en effectuant ce qu'on appelle une transformation de Legendre. Introduisons la fonction de Hamilton, ou *hamiltonien* :

$$H(x, p, t) = p\dot{x} - \mathcal{L} \quad \left(\text{resp. } H(x_i, p_i, t) = \sum_i p_i \dot{x}_i - \mathcal{L} \right) . \quad (15.12)$$

Ecrivons la différentielle totale de H :

$$dH = p \, d\dot{x} + \dot{x} \, dp - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} dx - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} d\dot{x} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} dt .$$

Si nous tenons compte de (15.10) et (15.11), le premier et le quatrième terme se compensent, et le troisième n'est autre que $-\dot{p} \, dx$, d'où :

$$dH = \dot{x} \, dp - \dot{p} \, dx - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} dt . \quad (15.13)$$

Cela donne les équations du mouvement :

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} , \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} \quad \left(\text{resp. } \dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} , \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i} \right) , \quad (15.14)$$

qu'on appelle *équations canoniques* de Hamilton–Jacobi. Elles sont du premier ordre dans le temps, et symétriques en x et p (au signe – près). Elles présentent le gros avantage technique d'exprimer l'évolution dans le temps des variables d'état directement comme fonction de ces mêmes variables. De façon plus générale, si l'on note $\mathbf{X} = (\mathbf{r}, \mathbf{p})$ la position du système dans l'espace des phases, elles sont de la forme $\dot{\mathbf{X}} = F(\mathbf{X})$, ce que l'on nomme un système dynamique.

En mécanique quantique, le théorème d'Ehrenfest (chapitre 7) exprime l'évolution dans le temps des valeurs moyennes sous la forme :

$$\frac{d}{dt} \langle x_i \rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}_i} \right\rangle , \quad \frac{d}{dt} \langle p_i \rangle = \left\langle -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{x}_i} \right\rangle ,$$

dont on note la similitude de structure avec les équations canoniques de Hamilton–Jacobi.

2.3 Crochets de Poisson

Considérons deux grandeurs physiques f et g , fonctions des variables d'état x, p et éventuellement du temps. On appelle *crochet de Poisson* de f et g la

quantité :

$$\{f, g\} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial p} - \frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial g}{\partial x} \quad \left(\{f, g\} = \sum_{i=1}^s \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial x_i} \right). \quad (15.15)$$

On trouve immédiatement :

$$\{f, g\} = -\{g, f\} \quad \{x, p\} = 1, \quad (15.16)$$

ou, plus généralement :

$$\{x_i, x_j\} = 0 \quad \{p_i, p_j\} = 0 \quad \{x_i, p_j\} = \delta_{ij}, \quad (15.17)$$

et :

$$\{x, f\} = \frac{\partial f}{\partial p} \quad \{p, f\} = -\frac{\partial f}{\partial x}. \quad (15.18)$$

Calculons l'évolution temporelle d'une grandeur physique $f(x, \dot{x}, t)$:

$$\dot{f} = \frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial f}{\partial p} \dot{p} + \frac{\partial f}{\partial t}. \quad (15.19)$$

En utilisant les équations de Hamilton (15.14), on obtient :

$$\dot{f} = \{f, H\} + \frac{\partial f}{\partial t}. \quad (15.20)$$

En particulier, les équations canoniques (15.14) s'écrivent de façon symétrique :

$$\dot{x} = \{x, H\} \quad \dot{p} = \{p, H\}. \quad (15.21)$$

Dans le formalisme canonique, l'hamiltonien gouverne l'évolution dans le temps du système. Si une grandeur physique f ne dépend pas explicitement du temps, c'est-à-dire $\partial f / \partial t = 0$, alors son évolution dans le temps est obtenue à partir du crochet de Poisson de f et de l'hamiltonien : $\dot{f} = \{f, H\}$. Si ce crochet de Poisson est nul, f est une constante du mouvement.

3 Mécanique analytique et mécanique quantique

Les formules ci-dessus nous révèlent une chose étonnante : il y a une forte analogie de structure entre la mécanique analytique et la mécanique quantique. Associons à toute observable $\hat{A}$ l'observable $\hat{\dot{A}}$ telle que par définition :

$$\langle \hat{\dot{A}} \rangle \equiv \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle$$

pour tout état du système. Le théorème d'Ehrenfest s'écrit alors :

$$\hat{\dot{A}} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{H}] + \frac{\partial \hat{A}}{\partial t}, \quad (15.22)$$

que l'on rapprochera de (15.20). De même, les relations de commutation canoniques :

$$[\hat{x}_j, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{jk} \quad (15.23)$$

évoquent fortement (15.17).

Cette identité de structure des deux mécaniques fut une des premières grandes découvertes de Dirac. Bien entendu, la nature mathématique et l'interprétation physique des êtres manipulés sont différentes, mais les équations qui les relient sont les mêmes à condition de faire la correspondance suivante, comprise par Dirac pendant l'été 1925 :

Règle de quantification : *On remplace les crochets de Poisson de la mécanique analytique par les commutateurs des observables correspondantes, divisés par $i\hbar$:*

$$\text{Mécanique analytique} \quad \{f, g\} \rightarrow \frac{1}{i\hbar} [\hat{f}, \hat{g}] \quad \text{Mécanique quantique} \quad (15.24)$$

C'est là la véritable forme du principe de correspondance. De façon générale, dans des problèmes complexes (grand nombre de degrés de liberté, contraintes entre les variables, etc.), la méthode systématique pour obtenir la forme et les relations de commutation des observables consiste à se reporter aux crochets de Poisson des systèmes classiques correspondants. Nous en verrons un exemple simple ci-dessous en découvrant la manière de traiter la force de Lorentz en mécanique quantique.

On comprend ainsi que le nom de Hamilton (1805–1865) apparaisse si souvent en mécanique quantique, alors qu'il vécut près d'un siècle avant son invention. Hamilton est un des grands génies de la science. Outre ses contributions à la mécanique analytique, on lui doit l'analyse vectorielle, la théorie des nombres complexes, l'invention, la même année que Cayley et Grassmann (1843), des matrices (les éléments des quaternions de Hamilton sont appelés dans ce cours... matrices de Pauli), et, surtout, la synthèse entre l'optique ondulatoire et l'optique géométrique. Il démontra dans quelles limites la deuxième était une *approximation* de la première. Fasciné par les principes variationnels, et en particulier par la similitude entre le principe de Maupertuis en mécanique et le principe de Fermat en optique géométrique, il fit en 1830 la remarque étonnante que les formalismes de l'optique et de la mécanique pouvaient être unifiés, et (vision prophétique) que la mécanique newtonienne correspondait à la même « limite » ou approximation, que l'optique géométrique par rapport à l'optique ondulatoire. Cette remarque fut ignorée par ses contemporains ce que déplora en 1891 le célèbre mathématicien Felix Klein. Il est vrai qu'en 1830 aucune expérience ne mettait en évidence le rôle de la constante de Planck. Néanmoins, à bien des égards, Hamilton peut être considéré comme un des précurseurs de la mécanique quantique. Louis de Broglie fait référence aux travaux de Hamilton dans sa thèse.

4 Particule classique dans un champ électromagnétique

Classiquement, une particule de charge q , placée dans un champ électromagnétique, subit la force de Lorentz :

$$\mathbf{f} = q (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad .$$

Cette force dépend de la vitesse et ne dérive pas d'un potentiel. De plus, la force magnétique $q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ ne travaille pas et, si Φ désigne le potentiel électrique dont dérive le champ $\mathbf{E}$, l'énergie de la particule est $E = m\mathbf{v}^2/2 + q\Phi$.

L'hamiltonien n'est certainement pas $H = \mathbf{p}^2/2m + q\Phi$. Sinon les équations du mouvement seraient strictement les mêmes qu'en l'absence de champ magnétique. Les considérations des paragraphes précédents vont nous permettre de déterminer la forme correcte de l'hamiltonien H .

Les équations de Maxwell, et plus précisément le couple d'équations

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (15.25)$$

permettent d'exprimer les champs $\mathbf{E}$ et $\mathbf{B}$ à partir des potentiels scalaire et vecteur Φ et $\mathbf{A}$:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad \mathbf{E} = -\nabla \Phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad . \quad (15.26)$$

Considérons une particule de masse m et de charge q placée dans ce champ électromagnétique, et notons $\mathbf{r}$ et $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}$ la position et la vitesse de cette particule. Un lagrangien possible pour cette particule s'écrit en fonction des potentiels $\mathbf{A}$ et Φ :

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}m\dot{\mathbf{r}}^2 + q\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) - q\Phi(\mathbf{r}, t) \quad . \quad (15.27)$$

On vérifiera en effet à partir des équations de Lagrange et utilisant :

$$\frac{d}{dt}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \dot{x}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial x} + \dot{y}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial y} + \dot{z}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial z} \quad ,$$

que l'on obtient bien l'équation du mouvement :

$$m\frac{d\mathbf{v}}{dt} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad .$$

Passons au moment conjugué $\mathbf{p}$. De la définition (15.10) on tire :

$$\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{r}} + q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad . \quad (15.28)$$

Autrement dit, l'impulsion $\mathbf{p}$ ne coïncide pas avec la quantité de mouvement $m\dot{\mathbf{r}}$!

L'équation (15.28) s'inverse facilement : $\dot{\mathbf{r}} = (\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))/m$, d'où l'hamiltonien recherché :

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2 + q\Phi(\mathbf{r}, t) . \quad (15.29)$$

Comme le lagrangien, cet hamiltonien s'exprime en fonction des *potentiels* $\mathbf{A}$ et Φ , et non des champs $\mathbf{E}$ et $\mathbf{B}$.

5 Force de Lorentz en mécanique quantique

5.1 Hamiltonien

En suivant les règles de quantification de Dirac, posées au § 3, l'hamiltonien d'une particule chargée dans un champ électromagnétique s'écrit :

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t))^2 + q\Phi(\hat{\mathbf{r}}, t) , \quad (15.30)$$

où l'opérateur impulsion $\hat{\mathbf{p}}$ obéit aux règles de commutation canoniques :

$$[\hat{x}_j, \hat{x}_k] = 0 \quad [\hat{p}_j, \hat{p}_k] = 0 \quad [\hat{x}_j, \hat{p}_k] = i\hbar \delta_{jk} .$$

Dans le formalisme des fonctions d'onde, on peut toujours choisir $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$. L'observable *vitesse* n'est plus $\hat{\mathbf{p}}/m$, mais :

$$\hat{\mathbf{v}} = \frac{1}{m}(\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t)) . \quad (15.31)$$

Notons que deux composantes de la vitesse (par exemple $\hat{v}_x$ and $\hat{v}_y$) ne commutent généralement pas en présence d'un champ magnétique. Par ailleurs, on pourra vérifier par le théorème d'Ehrenfest que (15.30) donne la bonne structure des équations d'évolution des valeurs moyennes.

5.2 Invariance de jauge

Une chose, cependant, paraît surprenante. Les potentiels Φ et $\mathbf{A}$ ne sont pas uniques. Les deux choix $(\Phi, \mathbf{A})$ et $(\Phi', \mathbf{A}')$, reliés entre eux par la *transformations de jauge* :

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\chi(\mathbf{r}, t) \quad \Phi' = \Phi - \frac{\partial\chi}{\partial t} , \quad (15.32)$$

où $\chi(\mathbf{r}, t)$ est une fonction arbitraire, correspondent aux mêmes champs électrique et magnétique $\mathbf{E}$ et $\mathbf{B}$. Puisque $\hat{H}$, observable énergie, s'exprime en fonction de $\mathbf{A}$ et Φ , l'énergie semble dépendre de la jauge choisie. Or on sait que les résultats physiques ne peuvent pas dépendre du choix de jauge !

La réponse à ce problème est simple et étonnante : on pose que, dans une transformation de jauge, la fonction d'onde change également :

$$\psi(\mathbf{r}, t) \rightarrow \psi'(\mathbf{r}, t) = e^{iq\chi(\mathbf{r}, t)/\hbar} \psi(\mathbf{r}, t) . \quad (15.33)$$

On vérifiera que, si ψ est solution de l'équation de Schrödinger pour le choix de potentiels $(\mathbf{A}, \Phi)$, alors ψ' est solution pour le choix $(\mathbf{A}', \Phi')$. Pour des problèmes indépendants du temps, ceci garantit que le spectre en énergie obtenu pour le choix $(\mathbf{A}, \Phi)$ coïncide avec celui obtenu pour $(\mathbf{A}', \Phi')$.

La transformation (15.33) ne modifie pas la probabilité de présence de la particule en un point ($|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi'(\mathbf{r}, t)|^2$), ce qui est bien entendu essentiel. Elle affecte simplement la phase de la fonction d'onde, d'une quantité qui dépend du point considéré.

On vérifiera plus généralement que la valeur moyenne de toute grandeur physique mesurable est invariante par transformation de jauge. Considérons par exemple l'opérateur vitesse $\hat{\mathbf{v}} = (\hat{\mathbf{p}} - q\hat{\mathbf{A}})/m$ et évaluons sa valeur moyenne pour la nouvelle jauge. On trouve d'abord :

$$\begin{aligned} (\hat{\mathbf{p}} - q\hat{\mathbf{A}}') \psi' &= (-i\hbar\nabla - q\hat{\mathbf{A}} - q\nabla\chi) e^{iq\chi/\hbar} \psi \\ &= e^{iq\chi/\hbar} (-i\hbar\nabla - q\hat{\mathbf{A}}) \psi = e^{iq\chi/\hbar} (\hat{\mathbf{p}} - q\hat{\mathbf{A}}) \psi, \end{aligned}$$

dont on déduit :

$$\psi'^* (\hat{\mathbf{p}} - q\hat{\mathbf{A}}') \psi' = \psi^* (\hat{\mathbf{p}} - q\hat{\mathbf{A}}) \psi.$$

Cela prouve que le courant de probabilité est le même pour les deux choix de jauges. Si nous intégrons cette relation sur tout l'espace, nous en déduisons que la valeur moyenne de la vitesse est également indépendante du choix de jauge. En revanche, on remarquera que l'impulsion $\hat{\mathbf{p}}$ n'est pas une grandeur physique invariante de jauge.

Si l'on *postule* que les lois de la physique sont invariantes par toutes les transformations (15.33) où $\chi(\mathbf{r}, t)$ est arbitraire, on peut *démontrer* que l'hamiltonien doit avoir la structure (15.30). En théorie quantique des champs, la notion d'invariance de jauge joue un rôle crucial dans la description des interactions fondamentales entre les constituants élémentaires de la matière.

Le fait que $\hat{H}$ (15.30) dépend des *potentiels* et non des champs peut être vérifié expérimentalement, en suivant une proposition d'Aharonov et Bohm en 1956.

Dans un dispositif interférentiel du type fentes d'Young, on dispose entre les deux fentes un solénoïde de très faible diamètre quasi-infini parallèle à ces fentes (figure 15.2). Lorsqu'un courant passe dans le solénoïde, on observe une modification du système de franges. Pourtant, le champ magnétique est nul partout en dehors du solénoïde, et en particulier au niveau des fentes (le potentiel vecteur est quant à lui non nul à l'extérieur du solénoïde). Cette expérience a été réalisée et a confirmé les prédictions de la mécanique quantique².

²A. Tonomura et al, Phys. Rev. Lett **56**, 792 (1986).

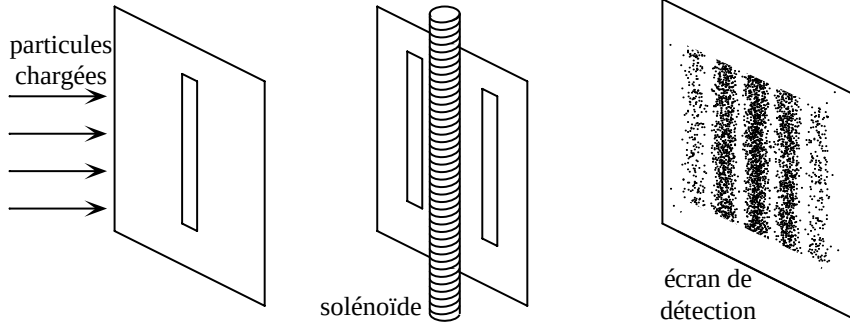


FIG. 15.2: L'effet Bohm-Aharonov : dans une expérience de fentes d'Young réalisée avec des particules chargées, la figure d'interférence peut être modifiée quand un courant électrique parcourt le solénoïde. Le champ magnétique créé par ce solénoïde est pourtant nul en tout point, excepté à l'intérieur du solénoïde lui-même. Le changement de phase induit par ce solénoïde n'a pas d'équivalent classique, en terme de force agissant sur la particule par exemple. On le qualifie de changement de phase topologique.

5.3 Atome d'hydrogène sans spin dans un champ magnétique uniforme

Plongeons un atome d'hydrogène dans un champ $\mathbf{B}$ constant et uniforme, dérivant du potentiel vecteur $\mathbf{A} = \mathbf{B} \times \mathbf{r}/2$, et négligeons pour le moment le spin de l'électron. L'hamiltonien :

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e}(\hat{\mathbf{p}} + q\hat{\mathbf{A}})^2 + V(\hat{r}) ,$$

où $V(r) = -q^2/4\pi\epsilon_0 r$ et $-q$ représente la charge de l'électron, se développe de la manière suivante :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{q}{2m_e}(\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{q^2}{2m_e}\hat{\mathbf{A}}^2 \quad \text{avec} \quad H_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + \hat{V}(r) .$$

Le premier terme $\hat{H}_0$ est tout simplement l'hamiltonien étudié au chapitre 11. Le deuxième terme est appelé terme *paramagnétique*. On notera que, puisque $\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ dans ce choix de jauge, on peut récrire ce terme :

$$\frac{q}{2m_e}(\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}} = \frac{q}{2m_e}(\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}) \cdot \mathbf{B} = -\gamma_0 \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_L \cdot \mathbf{B} , \quad (15.34)$$

avec $\gamma_0 = -q/2m_e$. On retrouve le terme d'interaction dipolaire magnétique introduit au chapitre 10 (équation 10.36).

Le troisième terme $q^2 \hat{\mathbf{A}}^2 / 2m_e$ est appelé terme *diamagnétique*. On vérifiera que pour les niveaux les plus bas de l'atome d'hydrogène E_n , et pour des

champs $\mathbf{B}$ inférieurs au tesla, le terme diamagnétique est négligeable : il est beaucoup plus faible (par un facteur 10^{-4}) que le terme paramagnétique, lui-même petit devant $|E_n|$ (par un autre facteur 10^{-4}).

5.4 Particule de spin 1/2 dans un champ électromagnétique

Considérons une particule de spin 1/2, chargée ou non, pourvue d'un moment magnétique intrinsèque $\hat{\boldsymbol{\mu}}_S = \gamma_S \hat{\mathbf{S}}$ où $\hat{\mathbf{S}}$ est l'observable spin. Lorsque cette particule est plongée dans un champ électromagnétique, et éventuellement un autre potentiel $V(\mathbf{r})$, son hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t))^2 + q\Phi(\hat{\mathbf{r}}, t) + V(\hat{\mathbf{r}}) - \hat{\boldsymbol{\mu}}_S \cdot \mathbf{B}(\hat{\mathbf{r}}, t), \quad (15.35)$$

où q est la charge de la particule, et $\mathbf{A}$ et Φ les potentiels électromagnétiques vus ci-dessus. Cet hamiltonien s'appelle hamiltonien de Pauli. Il agit dans l'espace de Hilbert $\mathcal{E}_{\text{externe}} \otimes \mathcal{E}_{\text{spin}}$ décrit au chapitre 12. Pour un électron, la forme (15.35) découle directement de la limite non relativiste de l'équation de Dirac, que nous n'abordons pas dans ce cours et qui prévoit $\gamma_S = 2\gamma_0 = -q/m_e$.

Pour en savoir plus

- L'évolution des idées en mécanique, brièvement présentée dans ce chapitre, est analysée par M. Paul Germain dans l'introduction de son cours de mécanique de l'Ecole polytechnique (Editions Ellipses 1986).
- A propos de l'importance des principes variationnels en physique, voir par exemple *Le cours de Physique de Feynman*, Vol. II, chapitre 19.
- Concernant le principe variationnel en mécanique quantique, voir par exemple : R.P. Feynman et A.R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hill, New-York, 1965.
- A propos de la notion d'invariance de jauge en physique des particules, voir par exemple : G. Cohen-Tannoudji et M. Spiro, *La Matière-Espace-Temps* (Fayard, Paris, 1986).

Exercices

1. La force de Lorentz en mécanique quantique. Nous voulons vérifier dans cet exercice que la prescription :

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}))^2$$

pour l'hamiltonien d'une particule chargée dans un champ magnétique permet de retrouver les équations classiques du mouvement à partir du théorème d'Ehrenfest.

- a. Nous supposons dans tout ce qui suit que le champ $\mathbf{B}$ est constant, uniforme et dirigé selon l'axe z . Nous posons $B = |\mathbf{B}|$ et nous introduisons

le potentiel vecteur $\mathbf{A} = \mathbf{B} \times \mathbf{r}/2$. Montrer que ce choix donne la valeur correcte de $\mathbf{B}$.

- b. Ecrire l'équation du mouvement classique pour une particule de charge q et de masse m dans ce champ. Donner l'expression de l'énergie E de la particule. Décrire les caractéristiques du mouvement de la particule.
- c. On considère l'observable $\hat{\mathbf{u}} = \hat{\mathbf{p}} - q\hat{\mathbf{A}}$ avec $\hat{\mathbf{A}} = \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})$. L'opérateur $\hat{\mathbf{p}}$ représente ici l'opérateur impulsion habituel, c'est-à-dire $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ (ce qui entraîne $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$). Montrer que $\hat{\mathbf{p}}\cdot\hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{A}}\cdot\hat{\mathbf{p}}$. Ecrire les relations de commutation $[\hat{u}_x, \hat{u}_y]$, $[\hat{u}_y, \hat{u}_z]$ et $[\hat{u}_z, \hat{u}_x]$ pour les trois composantes de l'observable $\hat{\mathbf{u}}$.
- d. Nous supposons que l'hamiltonien quantique est $\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{u}}^2}{2m}$. Calculer $d\langle\mathbf{r}\rangle/dt$ et $d\langle\mathbf{u}\rangle/dt$ et comparer avec l'équation du mouvement classique pour ce problème. En déduire la forme de l'observable vitesse $\hat{\mathbf{v}}$.
- e. Les trois composantes de la vitesse peuvent-elles être définies simultanément ? Ecrire les relations d'incertitude correspondantes.

2. Niveaux de Landau. On cherche à déterminer les niveaux d'énergie d'une particule sans spin et de charge q , placée dans un champ magnétique $\mathbf{B}$ constant et uniforme, aligné avec l'axe z : $\mathbf{B} = B\mathbf{u}_z$. On choisit ici la jauge de Landau $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = Bx\mathbf{u}_y$.

- a. Écrire l'équation aux valeurs propres pour l'hamiltonien $\hat{H}$. On notera $\Psi(\mathbf{r})$ une fonction propre et E_{tot} la valeur propre correspondante.
- b. On cherche les fonctions propres de $\hat{H}$ sous forme factorisée :

$$\Psi(x, y, z) = e^{ik_z z} \psi(x, y) .$$

Montrer que $\psi(x, y)$ est solution de l'équation aux valeurs propres :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial}{\partial y} - i\frac{qB}{\hbar}x \right)^2 \right) \psi(x, y) = E \psi(x, y) , \quad (15.36)$$

où on a posé $E = E_{\text{tot}} - \hbar^2 k_z^2 / 2m$.

- c. On s'intéresse à l'équation (15.36) qui décrit le mouvement de la charge dans le plan xy . On cherche les solutions de cette équation sous une forme également factorisée en x et y :

$$\psi(x, y) = e^{ik_y y} \chi(x)$$

- (i) Quelle est l'équation vérifiée par $\chi(x)$? A quel problème physique cette équation correspond-elle ? On posera $\omega_c = qB/m$ (pulsation cyclotron).
- (ii) Montrer que les valeurs propres de l'énergie E sont :

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c . \quad (15.37)$$

Ces valeurs propres dépendent-elles de k_y ? Les niveaux d'énergie correspondants sont appelés niveaux de Landau.

- d. On se propose de calculer la dégénérescence d'un niveau de Landau donné lorsque le mouvement de la particule dans le plan xy est confiné dans le rectangle $[0, L_x] \times [0, L_y]$. On néglige tout effet de bord (ce qui est possible si $a_0 = (2\hbar/qB)^{1/2} \ll L_x, L_y$) et on se restreint à des valeurs relativement basses du nombre quantique n .
- (i) En choisissant des conditions aux limites périodiques pour le mouvement selon y , montrer que le vecteur d'onde k_y est quantifié : $k_y = 2\pi j/L_y$, où j est un entier.
 - (ii) A quelle condition sur j la fonction d'onde $\psi(x, y)$ est-elle localisée dans le rectangle $L_x \times L_y$ (et donc physiquement acceptable) ?
 - (iii) Exprimer la dégénérescence d'un niveau de Landau en fonction du flux BL_xL_y et du *quantum de flux* h/q .

3. Le niveau de Landau fondamental. On reprend le problème de l'exercice précédent, c'est-à-dire le mouvement quantique d'une particule de charge q et de masse m dans un champ magnétique uniforme $\mathbf{B} = B\mathbf{u}_z$. On choisit ici la jauge symétrique $\mathbf{A} = \mathbf{B} \times \mathbf{r}/2$. On se limite au mouvement de la particule dans le plan xy ($k_z = 0$). On pose comme précédemment $\omega_c = qB/m$.

- a. Ecrire l'équation aux valeurs propres pour l'énergie. On introduira $\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x$.
- b. On s'intéresse au niveau de Landau de plus basse énergie $E_f = \hbar\omega_c/2$ (voir eq. (15.37)). Montrer que les fonctions :

$$\psi_\ell(x, y) = (x + iy)^\ell e^{-(x^2+y^2)/(2a_0^2)},$$

où ℓ est un entier quelconque et $a_0 = (2\hbar/qB)^{1/2}$, sont toutes état propre pour la valeur propre E_f .

- c. On suppose que la surface accessible à la particule est un disque centré en $x = y = 0$, de rayon $R \gg a_0$. Calculer la dégénérescence du niveau de Landau fondamental en fonction du flux du champ magnétique à travers cette surface accessible. Rapprocher le résultat de celui trouvé à l'exercice précédent.

Cette base d'états propres pour le niveau de Landau fondamental joue un rôle important pour l'étude de l'effet Hall quantique fractionnaire, mis en évidence sur un gaz bi-dimensionnel d'électrons plongé dans un champ magnétique.

4. L'effet Bohm–Aharonov. On considère l'expérience d'interférence avec des trous d'Young B et B' , représentée sur la figure 15.3. Un solénoïde d'axe perpendiculaire au plan de la figure est placé entre les deux trous. On envoie une particule depuis le point source O à l'instant t_1 et on détecte l'impact

éventuel de cette particule sur l'écran à l'instant t_2 . On admet que l'amplitude de probabilité $A(C)$ de détecter une particule au point C est donnée de manière approchée par³ :

$$A(C) = A_{OBC} + A_{OB'C} \propto e^{iS/\hbar} + e^{iS'/\hbar} ,$$

où S et S' sont les actions classiques calculées sur les chemins OBC et $OB'C$ respectivement.

- En l'absence de courant dans le solénoïde, retrouver l'interfrange calculé au chapitre 1 (§ 2.2).
- Déterminer le changement du signal d'interférence lorsqu'un courant circule dans le solénoïde. Exprimer le résultat en fonction du flux magnétique total $\pi r^2 B$ (où r est le rayon du solénoïde et B le champ magnétique à l'intérieur du solénoïde) et le quantum de flux h/q .

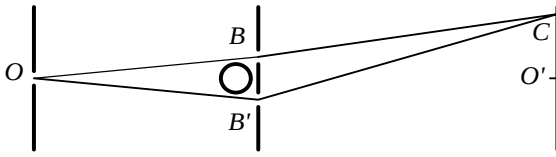


FIG. 15.3: Etude de l'effet Bohm-Aharonov : chemins classiques dans une expérience des trous d'Young.

³Cette prescription se déduit de la formulation de la mécanique quantique fondée sur l'intégrale de chemins ; voir R.P. Feynman and A.R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals* (McGraw-Hill, New-York, 1965).

Chapitre 16

Particules identiques, principe de Pauli

*S'il y avait des atomes (...),
il y en aurait d'indistinguables en soi (...),
ce qui est contre les plus grands principes de la raison.*

Leibniz

A l'origine de la géométrie (de Pythagore à Euclide), il y a notre environnement et la constatation que l'on peut modéliser le monde dans lequel nous vivons par un espace où chaque objet est décrit par un point, ou un ensemble de points. Le concept d'espace a été précédé par celui, plus simple, d'emplacement d'un objet. L'idée d'espace est venue lorsqu'on s'est posé la question de savoir si « l'emplacement » existe indépendamment du fait qu'un objet y soit situé ou non. Dans ce corps de doctrine, par définition même, deux objets ne peuvent occuper la même position au même instant.

Qu'en est-il en mécanique quantique : deux particules peuvent-elles être *au même instant* dans le *même état* ? Dans la description probabiliste qui s'impose au niveau quantique, la densité de probabilité de présence de deux particules au même point de l'espace et au même instant n'a aucune raison *a priori* de s'annuler, contrairement au préjugé classique. Il est donc légitime d'élever la question ci-dessus au niveau des vecteurs d'état (ou des fonctions d'onde) et non pas des positions.

Bien entendu, deux particules de nature différente, un électron et un proton par exemple, ne seront jamais dans le même état : quand bien même leurs fonctions d'onde coïncideraient-elles, la différence de leur masse par exemple implique des différences dans la valeur de diverses grandeurs physiques et on peut toujours les distinguer. Cependant, il existe dans la nature des *particules identiques* : tous les électrons de l'univers ont la même masse, la même charge électrique, etc. De telles particules identiques, dont toutes les caractéristiques intrinsèques sont les mêmes, peuvent-elles être dans le même état ? La réponse se trouve dans un des principes les plus simples et les plus importants de la physique, dont les conséquences sur la structure et le comportement de la

matière et du rayonnement sont innombrables : le *principe de Pauli*.

Les postulats énoncés au chapitre 5 ne sont pas suffisants lorsqu'on traite de systèmes comportant des particules identiques. Nous montrerons au § 1 qu'un problème physique réel apparaît si l'on applique ces postulats : certaines prévisions de mesures sont ambiguës. Ils doivent donc être complétés par un postulat supplémentaire fondamental. La propriété importante de deux particules identiques étant d'être interchangeables dans un système physique, l'outil mathématique qui nous servira à mettre en forme le problème est l'opérateur d'échange de deux particules que nous introduirons au § 2. Nous pourrions ainsi énoncer au § 3 le principe de Pauli sous forme d'axiome supplémentaire dans le cadre du formalisme utilisé jusqu'à maintenant. Le § 4 est consacré à la discussion de quelques conséquences physiques du principe de Pauli.

1 L'indiscernabilité de deux particules identiques

1.1 Particules identiques en physique classique

Par définition, deux particules sont identiques si toutes leurs propriétés intrinsèques sont les mêmes. En mécanique classique, dans un système de deux particules, il est toujours possible de mesurer à un instant donné la position de chacune d'entre elles. Il est donc possible de définir à cet instant quelle est la particule 1 et la particule 2. Il est également possible de suivre la trajectoire de chaque particule et de continuer à distinguer la particule 1 de la particule 2 sans ambiguïté à tout instant ultérieur. Par exemple, dans la collision de deux boules de billard de même couleur, on sait distinguer les deux processus indiqués sur la figure 16.1. Ainsi, en mécanique classique, deux particules dans un système sont toujours discernables, sans que l'on ait à se préoccuper de savoir si elles sont identiques ou non (la notion même d'*identité* pour deux objets macroscopiques est en tout état de cause une idéalisation).

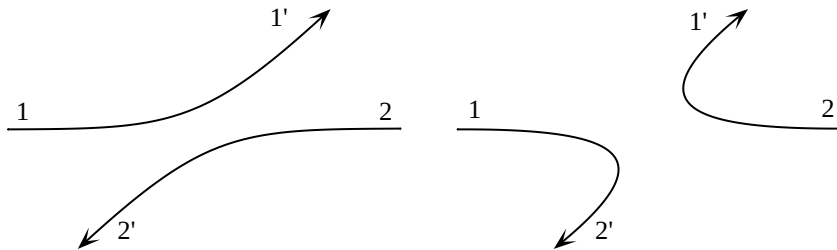


FIG. 16.1: Choc entre deux particules identiques dans le référentiel du centre de masse.

1.2 Le problème quantique

La situation est différente en mécanique quantique. Il est certes possible, à un instant donné, de mesurer la position de chaque particule et de leur affecter les numéros 1 et 2. Mais l'absence de notion de trajectoire ne permet pas de suivre individuellement ces deux particules au cours du temps. Par exemple, il est impossible de faire une distinction entre les deux processus de la figure 16.1 si les fonctions d'onde des deux particules se recouvrent. Il est impossible de savoir si la particule 1 est devenue la particule 1' ou la particule 2'. En mécanique quantique, deux particules identiques sont indiscernables.

La physique met ici en défaut le célèbre « principe de l'identité des indiscernables », principe essentiel de la philosophie de Leibniz pour qui deux êtres réels ne sont jamais semblables. Nous verrons qu'il existe des cas où N particules peuvent être strictement dans le même état (condensat de Bose-Einstein) sans qu'on ait affaire pour autant à une seule et unique entité. Le nombre N de ces particules est bien une observable, même si celles-ci ne sont pas distinguables les unes des autres.

Dans le cadre des postulats du chapitre 5, cela mène à des ambiguïtés dans la prévision des résultats de mesure. Considérons par exemple deux particules identiques placées dans un potentiel harmonique à une dimension. Numérotions 1 et 2 les particules et supposons que l'hamiltonien est :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}_1^2 + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}_2^2 = \hat{h}^{(1)} + \hat{h}^{(2)} .$$

Pour simplifier, on néglige ici toute interaction entre les particules. Soient $(n+1/2)\hbar\omega$ et $\phi_n(x)$ ($n = 0, 1, \dots$) les valeurs propres et fonctions propres de l'hamiltonien à une particule $\hat{h} = \hat{p}^2/2m + m\omega^2\hat{x}^2/2$.

Il n'y a pas de difficulté pour décrire la situation physique où chaque particule est dans l'état fondamental de $\hat{h}$. L'état correspondant s'écrit :

$$\Phi_0(x_1, x_2) = \phi_0(x_1) \phi_0(x_2) ,$$

et son énergie est $E_0 = \hbar\omega$.

En revanche, la description du premier état excité du système est ambiguë. Cet état correspond à la situation physique suivante : une des deux particules est dans l'état fondamental de l'hamiltonien à un corps $\hat{h}$ et une particule dans le premier état excité, soit une énergie totale de $2\hbar\omega$. Un état possible est $\phi_1(x_1) \phi_0(x_2)$, un autre état convenant également est $\phi_0(x_1) \phi_1(x_2)$. Si ces deux états sont possibles, par principe de superposition, toute combinaison linéaire :

$$\Phi(x_1, x_2) = \lambda \phi_1(x_1) \phi_0(x_2) + \mu \phi_0(x_1) \phi_1(x_2)$$

d'énergie $2\hbar\omega$, convient aussi.

Nous trouvons donc plusieurs états distincts pour décrire ce qui semble être une seule situation physique. Cela pourrait ne pas être un problème, si aucune mesure ne pouvait faire la différence entre ces états. Malheureusement

ce n'est pas le cas ! Tous ces états ne conduisent pas aux mêmes prévisions pour des quantités mesurables. Intéressons-nous par exemple à l'observable $\hat{x}_1 \otimes \hat{x}_2$, produit des deux positions, pour laquelle l'ordre de la numérotation des particules est sans importance. Sa valeur moyenne est :

$$\langle x_1 x_2 \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \operatorname{Re}(\lambda^* \mu) .$$

Cette valeur moyenne dépend de λ et μ ! Or rien dans la théorie que nous avons présentée ne nous prescrit la valeur de ces paramètres. Il y a donc une ambiguïté fondamentale dans les prévisions de nos postulats et il nous faut trouver une prescription qui fixe λ et μ .

C'est un fait extraordinaire de la nature que seules les valeurs $\lambda = \pm\mu$ sont permises, le signe ne dépendant que de la *nature* des particules considérées. Les états autorisés pour un système de particules identiques sont donc des restrictions des états les plus généraux que l'on pourrait imaginer si les particules étaient discernables.

2 Système de deux particules ; opérateur d'échange

2.1 L'espace de Hilbert pour un système de deux particules

Dans le cadre où nous avons opéré jusqu'à présent, pour décrire un système de deux particules, discernables ou non, nous devons numéroter ces particules. L'espace de Hilbert du système est le produit tensoriel des espaces des états de chaque particule : $\mathcal{E} = \mathcal{E}^{(1)} \otimes \mathcal{E}^{(2)}$. Soient respectivement $\{|k\rangle\}$ et $\{|n\rangle\}$ une base de $\mathcal{E}^{(1)}$ et une base $\mathcal{E}^{(2)}$. Un état du système s'écrit donc :

$$|\psi\rangle = \sum_{k,n} C_{k,n} |k\rangle \otimes |n\rangle \equiv \sum_{k,n} C_{k,n} |1 : k ; 2 : n\rangle . \quad (16.1)$$

2.2 L'opérateur d'échange entre deux particules identiques

La numérotation des particules introduite ci-dessus n'a pas de sens absolu pour des particules identiques. Par conséquent, les prévisions des résultats de mesure physiques doivent être indépendantes de cette numérotation de ces particules. Pour décrire en termes mathématiques cette symétrie d'échange, introduisons l'*opérateur d'échange* $\hat{P}_{12}$ tel que pour tout couple (k, n) :

$$\hat{P}_{12} |1 : k ; 2 : n\rangle = |1 : n ; 2 : k\rangle . \quad (16.2)$$

On vérifiera immédiatement que cet opérateur est hermitien et qu'il satisfait :

$$\hat{P}_{12}^2 = \hat{I} . \quad (16.3)$$

Exemples

1. Pour deux particules sans spin, on a

$$\hat{P}_{12} \equiv \hat{P}_{12}^{(\text{externe})} \quad \text{i.e.} \quad \hat{P}_{12} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) .$$

2. S'il s'agit de particules ayant un spin, alors $\hat{P}_{12}$ permute à la fois les états orbitaux et les états de spin des deux particules :

$$\hat{P}_{12} = \hat{P}_{12}^{(\text{externe})} \otimes \hat{P}_{12}^{(\text{spin})} .$$

3. Permutation de deux particules de spin 1/2

Dans ce cas, on peut écrire explicitement l'action de $\hat{P}_{12}$ en utilisant la notation hybride introduite au chapitre 12 :

$$\hat{P}_{12} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \Psi_{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |1 : \sigma_1 ; 2 : \sigma_2\rangle = \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \Psi_{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) |1 : \sigma_2 ; 2 : \sigma_1\rangle$$

où $\sigma_i = \pm$ avec $i = 1, 2$. Pour discuter des propriétés de cette permutation, il est commode de passer de la base découplée $|1 : \sigma_1 ; 2 : \sigma_2\rangle$ à la base couplée $|S, m\rangle$, base propre du carré du spin total $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$ et de $\hat{S}_z$ (cf. chapitre 14) :

$$\begin{aligned} |S = 1, m = 1\rangle &= |1 : + ; 2 : +\rangle , \\ |S = 1, m = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1 : + ; 2 : -\rangle + |1 : - ; 2 : +\rangle) , \\ |S = 1, m = -1\rangle &= |1 : - ; 2 : -\rangle , \\ |S = 0, m = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1 : + ; 2 : -\rangle - |1 : - ; 2 : +\rangle) . \end{aligned}$$

Nous avons déjà signalé que :

- les états triplet ($S = 1$) sont symétriques par échange de σ_1 et σ_2 :

$$\hat{P}_{12}^{(\text{spin})} |S = 1, m\rangle = |S = 1, m\rangle ;$$

- l'état singulet ($S = 0$) est antisymétrique dans cet échange :

$$\hat{P}_{12}^{(\text{spin})} |S = 0, m = 0\rangle = - |S = 0, m = 0\rangle .$$

2.3 Symétrie des états

Comment réaliser l'invariance des résultats de mesure lorsqu'on passe de $|\psi\rangle$ à $\hat{P}_{12}|\psi\rangle$? Il faut que ces deux vecteurs représentent le même état physique ; ils ne peuvent donc différer que par un facteur de phase, soit : $\hat{P}_{12}|\Psi\rangle = e^{i\delta} |\Psi\rangle$. Puisque $\hat{P}_{12}^2 = \hat{I}$, nous trouvons $e^{2i\delta} = 1$ et $e^{i\delta} = \pm 1$. Par conséquent :

$$\hat{P}_{12}|\Psi\rangle = \pm |\Psi\rangle . \quad (16.4)$$

Nous arrivons donc à la conclusion suivante :

Les seuls vecteurs d'état physiquement acceptables pour un système de deux particules identiques sont symétriques ou antisymétriques par permutation des deux particules.

En nous reportant à (16.1), cela implique $C_{k,n} = \pm C_{n,k}$. Les seuls états permis sont symétriques par échange de 1 et 2 :

$$|\Psi_S\rangle \propto \sum_{k,n} C_{k,n} (|1:k; 2:n\rangle + |1:n; 2:k\rangle) \quad ; \quad \hat{P}_{12}|\Psi_S\rangle = |\Psi_S\rangle \quad (16.5)$$

ou antisymétriques :

$$|\Psi_A\rangle \propto \sum_{k,n \ (k \neq n)} C_{k,n} (|1:k; 2:n\rangle - |1:n; 2:k\rangle) \quad ; \quad \hat{P}_{12}|\Psi_A\rangle = -|\Psi_A\rangle \quad (16.6)$$

où les coefficients $C_{k,n}$ sont quelconques.

Cette restriction à des vecteurs d'états symétriques ou antisymétriques est un pas en avant considérable pour résoudre l'ambiguïté soulignée dans le paragraphe précédent. Par exemple la valeur moyenne $\langle x_1 x_2 \rangle$ calculée en § 1.2 ne peut plus prendre maintenant que deux valeurs $\pm \hbar/(2m\omega)$, correspondant aux deux choix $\lambda = \pm \mu = 1/\sqrt{2}$. Néanmoins ce n'est pas encore suffisant pour avoir une théorie dépourvue de toute ambiguïté, et deux questions essentielles subsistent :

1. Est-ce qu'une espèce donnée, des électrons par exemple, peut se comporter dans certaines situations expérimentales avec le signe + dans (16.4) et avec le signe – dans d'autres situations ?
2. Si la réponse à la première question est négative, comment trouver le signe affecté à une espèce donnée ?

La réponse à ces deux questions va nous conduire à une des lois les plus fondamentales et les plus simples de la physique : les propriétés de symétrie du vecteur d'état vis à vis de la permutation de particules identiques ne dépend que du spin de ces particules. On appelle cette loi le *principe de Pauli*, bien que la forme générale ait été déduite des idées de Pauli par Fermi et Dirac .

3 Principe de Pauli

3.1 Cas de deux particules

Toutes les particules de la nature appartiennent à l'une ou l'autre des deux classes suivantes :

- les *bosons* pour lesquels le vecteur d'état de deux particules identiques est *toujours symétrique* par l'opération $\hat{P}_{12}$;
- les *fermions* pour lesquels le vecteur d'état de deux particules identiques est *toujours antisymétrique* par l'opération $\hat{P}_{12}$.

Toutes les particules de *spin entier* ou nul sont des bosons (photon, méson π , particule α , etc.).

Toutes les particules de *spin demi-entier* sont des fermions (électron, proton, neutron, neutrino, quarks, He^3 , etc.).

Les vecteurs d'état de bosons sont de la forme $|\Psi_S\rangle$ (eq. 16.5), ceux de fermions de la forme $|\Psi_A\rangle$ (eq. 16.6). Le principe de Pauli consiste donc à restreindre l'ensemble des états accessibles pour les systèmes de deux particules identiques. L'espace des états n'est plus le produit tensoriel des espaces de base, mais le sous-espace formé des combinaisons symétriques ou antisymétriques. Le vecteur d'état est « contraint » à demeurer dans un sous-espace (symétrique ou antisymétrique) de l'espace de Hilbert.

Le principe de Pauli s'applique aussi aux particules composées comme les noyaux et les atomes, pourvu que les conditions expérimentales soient telles que ces particules composées ne soient pas dissociées. Par exemple, les atomes d'hydrogène dans leur état fondamental ont un spin total entier, $S = 0$ ou $S = 1$, comme nous l'avons vu au chapitre 13. Par conséquent, ils se comportent comme des bosons dans des processus où l'énergie cinétique est beaucoup plus basse que $E_I = 13,6$ eV, c'est-à-dire l'énergie de liaison du système électron-proton. En revanche, lorsque l'énergie de collision est de l'ordre de (ou plus grande que) E_I , on doit prendre en compte le fait que chaque atome d'hydrogène est constitué de deux fermions, un proton et un électron.

Bien entendu, ce lien entre symétrie des états et spin des particules est un fait expérimental. Toutefois, c'est à la fois un triomphe et un mystère de la physique moderne que cette propriété, appelée « connexion spin – statistique », se démontre à partir des axiomes généraux de la mécanique quantique relativiste. Mystère, car c'est peut-être le seul exemple d'une loi physique aussi simple dont la démonstration existe mais ne peut être expliquée de façon élémentaire.

Exemples

1. Une fonction d'onde de deux particules identiques de spin 0 doit être symétrique : $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$.
2. L'état de deux particules de spin 1/2 doit être du type :

$$|\Psi\rangle = \Psi_{0,0}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |S = 0, m = 0\rangle + \sum_m \Psi_{1,m}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |S = 1, m\rangle ,$$

où $\Psi_{0,0}$ et $\Psi_{1,m}$ sont respectivement symétrique et antisymétrique :

$$\Psi_{0,0}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_{0,0}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad \Psi_{1,m}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Psi_{1,m}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) .$$

Il y a donc corrélation entre l'état orbital et l'état de spin de deux fermions identiques.

3.2 Fermions indépendants et principe d'exclusion

Considérons une situation où deux fermions, par exemple des électrons, sont *indépendants*, c'est-à-dire qu'ils n'interagissent pas entre eux. L'hamiltonien s'écrit donc : $\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2)$. Dans ces conditions, les états propres de

$\hat{H}$ sont des produits d'états propres $|n\rangle$ de $\hat{h} : |1 : n ; 2 : n'\rangle$. On remarque que, si $n = n'$, c'est-à-dire si les deux particules sont dans le même état quantique, l'état $|1 : n ; 2 : n\rangle$ est nécessairement symétrique. C'est interdit par le principe de Pauli, d'où l'énoncé (plus faible que le précédent) :

Deux fermions indépendants dans un même système physique ne peuvent être dans le même état.

Si $|n\rangle$ et $|n'\rangle$ sont orthogonaux, le seul état acceptable est la combinaison antisymétrique :

$$|\Psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1 : n ; 2 : n'\rangle - |1 : n' ; 2 : n\rangle) .$$

Sous cette forme simplifiée, le principe de Pauli apparaît donc comme un principe d'exclusion. Notons que ce point de vue n'est qu'une approximation, puisque deux particules ne sont jamais totalement indépendantes.

3.3 Cas de N particules identiques

Dans un système de N particules identiques, on procède de façon semblable. On introduit les opérateurs $\hat{P}_{ij}$ d'échange des deux particules i et j . L'indiscernabilité impose que $\hat{P}_{ij}|\Psi\rangle$ doit mener aux mêmes résultats de mesure que $|\Psi\rangle$. L'énoncé général du principe de Pauli est le suivant :

Le vecteur d'état d'un système de N bosons identiques est totalement symétrique par rapport à l'échange de deux quelconques de ces particules.

Le vecteur d'état représentatif d'un système de N fermions identiques est totalement antisymétrique par rapport à l'échange de deux quelconques de ces particules.

Par exemple, pour $N = 3$, on aura :

$$\begin{aligned} \Psi_{\pm}(u_1, u_2, u_3) &\propto (f(u_1, u_2, u_3) + f(u_2, u_3, u_1) + f(u_3, u_1, u_2)) \\ &\pm (f(u_1, u_3, u_2) + f(u_2, u_1, u_3) + f(u_3, u_2, u_1)) , \end{aligned}$$

où f est une fonction quelconque des trois ensembles de variables u_1, u_2, u_3 . Le signe $+$ (resp. $-$) correspond à une fonction Ψ totalement symétrique (resp. totalement antisymétrique).

Plus généralement, considérons une base orthonormée $\{|n\rangle\}$ de l'espace des états à une particule, et introduisons l'ensemble des $N!$ permutations P d'un ensemble de N éléments (appelé *groupe symétrique*). Nous cherchons à décrire la situation physique suivante : « une particule dans l'état $|n_1\rangle$, une particule dans l'état $|n_2\rangle$, ..., une particule dans l'état $|n_N\rangle$ ». Pour cela, nous numérotions de façon arbitraire les N particules de 1 à N .

Cas des bosons. L'état recherché s'écrit :

$$|\Psi\rangle = \frac{C}{\sqrt{N!}} \sum_P |1 : n_{P(1)} ; 2 : n_{P(2)} ; \dots ; N : n_{P(N)}\rangle \quad (16.7)$$

Notons que deux indices (ou plus) $n_i, n_j, \dots$ repérant les états occupés peuvent coïncider, puisque les états occupés ne sont pas nécessairement distincts. Le facteur de normalisation C s'exprime en fonction des nombres d'occupation N_i des états $|n_i\rangle$:

$$C = (N_1! N_2! \dots)^{-1/2} .$$

Cas des fermions. On obtient un résultat physiquement acceptable (*i.e.* un vecteur d'état non nul) si et seulement si les N états $|n_i\rangle$ sont deux à deux orthogonaux. L'état $|\Psi\rangle$ s'écrit alors :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \varepsilon_P |1 : n_{P(1)} ; 2 : n_{P(2)} ; \dots ; N : n_{P(N)}\rangle , \quad (16.8)$$

où ε_P désigne la signature de la permutation P : $\varepsilon_P = 1$ si P est paire et $\varepsilon_P = -1$ si P est impaire. Ce vecteur d'état est souvent mis sous la forme d'un déterminant (déterminant de Slater) :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |1 : n_1\rangle & |1 : n_2\rangle & \dots & |1 : n_N\rangle \\ |2 : n_1\rangle & |2 : n_2\rangle & \dots & |2 : n_N\rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ |N : n_1\rangle & |N : n_2\rangle & \dots & |N : n_N\rangle \end{vmatrix} . \quad (16.9)$$

Si l'on essaie de mettre deux particules dans le même état ($n_i = n_j$ avec $i \neq j$), deux colonnes sont identiques et le déterminant est nul.

L'ensemble des états construits en utilisant (16.7) (resp. (16.8)) forme une base de l'espace de Hilbert d'un système à N bosons (resp. N fermions).

3.4 Evolution hamiltonienne

L'hamiltonien $\hat{H}$ d'un système de N particules identiques commute avec chaque opérateur d'échange $\hat{P}_{ij}$. En effet, si ce n'était pas le cas, cela signifierait que la particule i et la particule j n'ont pas la même dynamique et sont discernables. On en déduit qu'un vecteur d'état totalement symétrique ou totalement antisymétrique à l'instant initial garde cette propriété lors de l'évolution. Lors de l'étude d'un système de N bosons ou N fermions, l'opération de symétrisation ou d'antisymétrisation ne doit donc être faite qu'une fois, à l'instant initial.

4 Conséquences physiques du principe de Pauli

Nous détaillons ci-dessous quelques conséquences remarquables du principe de Pauli. Ces conséquences portent aussi bien sur les systèmes à petit

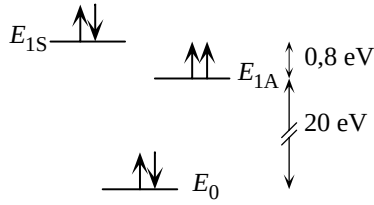


FIG. 16.2: Les trois niveaux les plus bas de l'atome d'hélium.

nombre de particules (force d'échange par exemple), que sur les propriétés macroscopiques d'une assemblée d'un grand nombre de bosons ou de fermions.

4.1 Force d'échange entre deux fermions

Considérons l'atome d'hélium en négligeant comme au chapitre 11 les effets magnétiques. En numérotant 1 et 2 les deux électrons, l'hamiltonien est :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_e} - \frac{2e^2}{\hat{r}_1} - \frac{2e^2}{\hat{r}_2} + \frac{e^2}{\hat{r}_{12}} \quad \text{avec} \quad \hat{\mathbf{r}}_{12} = \hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2 \quad .$$

Le problème est compliqué techniquement et n'est soluble que numériquement, mais les résultats qui nous intéressent ici sont simples (figure 16.2). L'état fondamental ($E_0 = -78,9$ eV) correspond à une fonction d'onde spatiale symétrique, les deux premiers états excités $E_{1A} = -58,6$ eV et $E_{1S} = -57,8$ eV à des fonctions d'onde spatiales respectivement antisymétrique et symétrique. La symétrie de la fonction spatiale entraîne celle de l'état de spin : E_0 et E_{1S} sont des états singulets, et E_{1A} est un état triplet. Dans l'état fondamental, les deux spins sont donc antiparallèles, et, pour les rendre parallèles, il faut fournir une énergie considérable (~ 20 eV).

Une « force » maintient les spins antiparallèles. Ce n'est pas une force magnétique entre les deux spins (celle-ci, calculable, correspond à une énergie de l'ordre de 10^{-2} eV), mais une force d'origine électrostatique, c'est-à-dire l'interaction coulombienne, qui se transmute en une contrainte sur les spins par l'intermédiaire du principe de Pauli ; on l'appelle « interaction d'échange » . Le même effet est à l'origine du ferromagnétisme.

4.2 Etat fondamental de N particules identiques indépendantes

Considérons N particules identiques indépendantes ; l'hamiltonien est donc la somme de N hamiltoniens à une particule :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}^{(i)} \quad . \quad (16.10)$$

Soient $\{\phi_n, \varepsilon_n\}$ les fonctions propres et valeurs propres de $\hat{h} : \hat{h}\phi_n = \varepsilon_n\phi_n$, où nous supposons que les ε_n sont ordonnées : $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_n \leq \dots$

Il découle des considérations précédentes que, pour un système de N bo-

sons, l'énergie du fondamental est :

$$E_0 = N\varepsilon_1 ,$$

tandis que, pour un système de fermions, on a :

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i .$$

Dans ce dernier cas, l'énergie du niveau occupé le plus haut est appelée *énergie de Fermi* du système et elle est notée ϵ_F . L'occupation des états ϕ_n est représentée sur la figure 16.3 pour une assemblée de bosons et pour une assemblée de fermions.

Considérons par exemple N fermions indépendants de spin s confinés dans une boîte cubique de côté L . Nous choisissons ici une base d'états correspondant à des conditions aux limites périodiques (cf. chapitre 4, § 4). Chaque état propre de l'hamiltonien $\hat{h}$ est une onde plane $\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}/\sqrt{L^3}$, associée à un des $2s+1$ états de spin correspondant à une composante bien définie $m_s\hbar$ de la projection du spin sur un axe donné ($m_s = -s, -s+1, \dots, s$). L'impulsion $\mathbf{p}$ s'écrit $\mathbf{p} = (2\pi\hbar/L)\mathbf{n}$, où le vecteur $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ représente un triplet d'entiers, positifs ou négatifs. L'état fondamental du système à N fermions s'obtient en plaçant $2s+1$ fermions dans chaque onde plane $\phi_{\mathbf{p}}$, tant que $|\mathbf{p}|$ est plus petit que l'impulsion de Fermi. Cette impulsion de Fermi p_F est déterminée par :

$$N = \sum_{\mathbf{p} \ (p < p_F)} (2s+1) .$$

Pour un grand nombre de particules, nous pouvons remplacer cette somme discrète par une intégrale (cf. (4.50)), ce qui donne :

$$N \simeq (2s+1) \frac{L^3}{(2\pi\hbar)^3} \int_{p < p_F} d^3p = \frac{2s+1}{6\pi^2} \frac{L^3 p_F^3}{\hbar^3} . \quad (16.11)$$

Cette équation relie la densité du gaz $\rho = N/L^3$ et l'impulsion de Fermi, indépendamment de la taille de la boîte :

$$\rho = \frac{2s+1}{6\pi^2} (p_F/\hbar)^3 . \quad (16.12)$$

L'énergie cinétique moyenne par particule se calcule facilement :

$$\frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{p} \ (p < p_F)} (2s+1) \frac{p^2}{2m} \simeq \frac{2s+1}{N} \frac{L^3}{(2\pi\hbar)^3} \int_{p < p_F} \frac{p^2}{2m} d^3p ,$$

ce qui conduit à :

$$\frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{3}{5} \frac{p_F^2}{2m} . \quad (16.13)$$

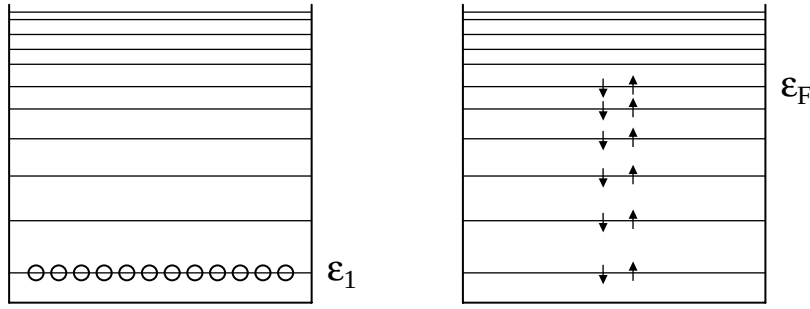


FIG. 16.3: Etat fondamental d'un système à N particules identiques indépendantes. A gauche, le cas bosonique pour lequel toutes les particules sont dans l'état fondamental de l'hamiltonien à une particule. A droite, le cas fermionique pour lequel les $N/(2s + 1)$ premiers états de l'hamiltonien à un corps sont occupés (ici $s = 1/2$).

4.3 Fermions et de bosons indépendants à basse température

La différence entre les états fondamentaux d'un système de N fermions et de N bosons entraîne à basse température des propriétés radicalement différentes.

Pour des fermions à température nulle en l'absence d'interaction, nous venons de voir que tous les niveaux d'énergie de l'hamiltonien à un corps sont remplis jusqu'à l'énergie de Fermi ϵ_F . Ce modèle simple décrit remarquablement bien les électrons de conduction d'un métal, et permet de rendre compte d'un grand nombre des propriétés macroscopiques d'un solide, sa conductibilité thermique par exemple. En utilisant le résultat (16.12), l'énergie de Fermi $\epsilon_F = p_F^2/2m_e$ peut être exprimée en fonction de la densité ρ_e d'électrons de conduction :

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 (3\rho_e\pi^2)^{2/3}}{2m_e} ,$$

où nous avons utilisé $2s + 1 = 2$ pour les électrons. Cette énergie atteint des valeurs considérables ($\epsilon_F = 3$ eV pour le métal sodium), bien supérieures à l'énergie d'agitation thermique à température ambiante ($k_B T \simeq 0,025$ eV). Cela explique le succès du modèle d'une assemblée de fermions à température nulle pour décrire le gaz d'électrons de conduction : à température ambiante, très peu d'électrons contribuent aux échanges thermiques.

Le principe de Pauli appliqué aux fermions a des conséquences multiples, qui vont donc de la physique des métaux et des semi-conducteurs jusqu'à la stabilité des étoiles en fin de vie, comme les étoiles *naines blanches*, composées d'un plasma d'électrons et de noyaux, ou les étoiles à neutrons. Citons encore la stabilité β des noyaux : alors qu'un neutron isolé est instable ($n \rightarrow p + e + \bar{\nu}$ avec une durée de vie de l'ordre de 15 minutes), il devient stable dans un noyau si tous les états autorisés par la conservation de l'énergie pour le proton ainsi produit sont déjà occupés.

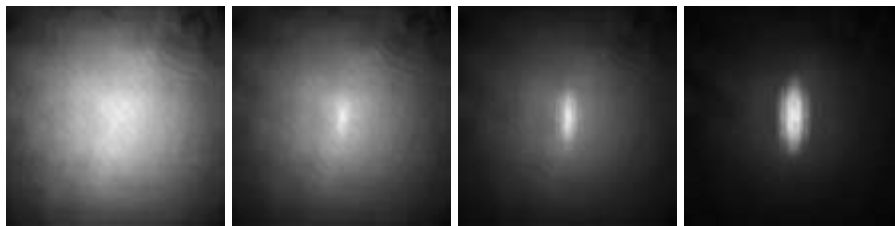


FIG. 16.4: Condensation de Bose-Einstein d'un gaz d'atomes de rubidium 87, mise en évidence à partir de la distribution en impulsion des particules dans le plan xy . Les atomes sont confinés dans un piège harmonique anisotrope ($\omega_x < \omega_y$) et refroidis par évaporation. Le piège est ensuite coupé brutalement et la distribution en impulsion est mesurée par temps de vol (chapitre 4, § 6). A gauche : la température T est nettement supérieure à la température de condensation T_c ; la distribution en impulsion est isotrope et voisine de la distribution de Maxwell-Boltzmann ($m\langle v_i^2 \rangle = k_B T$ pour $i = x, y$). Images du milieu ($T \leq T_c$) : une partie notable des atomes s'accumule dans l'état fondamental du piège magnétique confinant les atomes. A droite ($T \ll T_c$) : une très grande partie des atomes occupe l'état fondamental. La distribution en impulsion de l'état fondamental reflète l'anisotropie du piège ($m\langle v_i^2 \rangle = \hbar\omega_i/2$). En toute rigueur, il faut aussi prendre en compte les interactions entre atomes pour rendre compte quantitativement de cette dernière image (photos : F. Chevy et K. Madison, ENS Paris).

Pour des bosons, une conséquence spectaculaire de la statistique quantique est la condensation de Bose-Einstein. En l'absence d'interaction entre les particules, si la densité volumique $\rho = N/V$ est telle que :

$$\rho \Lambda_T^3 > 2,612 \quad \text{avec} \quad \Lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad , \quad (16.14)$$

il se produit une accumulation macroscopique de particules dans un état quantique *unique*, à savoir l'état fondamental de la boîte confinant les particules. Ce comportement « grégaire » des bosons est à opposer au caractère individualiste des fermions.

Jusqu'au mois de juin 1995, l'exemple de condensation de Bose-Einstein donné habituellement dans les cours était la transition *liquide normal* $\rightarrow$ *liquide superfluide* de l'hélium, qui se produit pour $T = 2,17$ K. Néanmoins les interactions importantes qui prennent place au sein du liquide rendent le traitement quantitatif de la transition superfluide très complexe et relativement éloigné de la théorie simple de la condensation de Bose-Einstein d'un gaz parfait.

On dispose désormais¹ d'expériences menées sur des gaz d'hydrogène, d'hélium ou d'atomes alcalins (Li, Na, Rb) initialement refroidis par laser,

¹Voir M.H. Anderson *et al*, Science **269**, 198 (1995), qui décrit l'observation du premier condensat gazeux, dans une expérience menée avec du rubidium.

puis confinés dans un gradient de champ magnétique, au centre d'une enceinte dans laquelle règne un vide très poussé (pression inférieure à 10^{-11} millibar). Les atomes sont refroidis jusqu'à la condensation ($T \sim 0,5$ microkelvin) grâce au refroidissement par évaporation. Ce refroidissement consiste à éliminer les particules très énergétiques pour ne conserver que les atomes les plus lents, les collisions entre atomes piégés rétablissant en permanence l'équilibre thermodynamique. En partant de 10^9 atomes, on arrive ainsi à produire après évaporation une situation où les 10^6 atomes restants sont quasiment tous condensés dans l'état fondamental du système, éventuellement modifié par les interactions. La figure 16.4 représente l'évolution de la distribution en impulsion d'un gaz de bosons (atomes de rubidium 87) confinés dans un piège magnétique quand on le refroidit sous la température critique. Ces condensats de Bose-Einstein gazeux possèdent des propriétés de cohérence et de superfluidité remarquables, qui en ont fait un domaine de recherche très actif au cours de ces dernières années.

4.4 Emission stimulée et effet laser

Considérons un système de bosons indépendants (cf. § 4.2) auxquels on applique pendant une durée fixée le potentiel à un corps $\hat{V} = \sum_i \hat{v}^{(i)}$. Chaque potentiel $\hat{v}^{(i)}$ agit seulement sur la particule i et il peut induire des transitions entre les différents états propres de $\hat{h}^{(i)}$. Nous voulons montrer que la probabilité pour qu'une particule atteigne un état final donné $|\phi_l\rangle$ est augmentée si cet état est déjà occupé.

Considérons d'abord le cas où une seule particule est présente, et qu'elle se trouve initialement dans l'état $|\phi_k\rangle$. Si nous supposons que l'effet de $\hat{v}$ est faible, la probabilité pour que la particule atteigne l'état $|\phi_l\rangle$ sous l'action de $\hat{v}$ est proportionnelle à $|v_{kl}|^2 = |\langle\phi_k|\hat{v}|\phi_l\rangle|^2$. Ce résultat de la théorie des perturbation dépendant du temps sera démontré dans le chapitre 17 (voir par exemple l'équation (17.15)).

Supposons maintenant que l'état $|\phi_l\rangle$ soit déjà occupé par N particules, et qu'il y ait une seule particule dans l'état $|\phi_k\rangle$. L'état initial correctement symétrisé s'écrit :

$$|\Psi_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \left(\begin{aligned} &|1 : \phi_k ; 2 : \phi_l ; \dots ; N : \phi_l ; N+1 : \phi_l\rangle \\ &+ |1 : \phi_l ; 2 : \phi_k ; \dots ; N : \phi_l ; N+1 : \phi_l\rangle + \dots \\ &+ |1 : \phi_l ; 2 : \phi_l ; \dots ; N : \phi_l ; N+1 : \phi_k\rangle \end{aligned} \right)$$

et nous recherchons la probabilité d'atteindre l'état final :

$$|\Psi_f\rangle = |1 : \phi_l ; 2 : \phi_l ; \dots ; N : \phi_l ; N+1 : \phi_l\rangle .$$

La probabilité de transition est maintenant proportionnelle à :

$$|V_{if}|^2 = |\langle\Psi_i|\hat{V}|\Psi_f\rangle|^2 = (N+1) |v_{kl}|^2 .$$

La présence de N particules dans l'état $|\phi_l\rangle$ augmente par un facteur $N + 1$ la probabilité que la particule initialement dans l'état $|\phi_k\rangle$ atteigne cet état $|\phi_l\rangle$. La probabilité de transition est la somme du taux pour une transition spontanée, proportionnel à $|v_{kl}|^2$ et indépendant de N , et du taux de la transition stimulée par la présence des N bosons initialement dans l'état $|\phi_l\rangle$ et proportionnel à $N |v_{kl}|^2$.

Ce comportement grégaire se manifeste aussi pour des photons, qui sont des bosons de masse nulle. Cela explique le phénomène d'émission stimulée de lumière, qui est à la base du principe des lasers. Un atome excité retombe dans l'état fondamental en émettant préférentiellement un photon dans le même état quantique que les photons déjà présents dans la cavité laser. Cela conduit à une réaction en chaîne dans la production de photons, ce qui constitue la clé du mécanisme des lasers.

4.5 Relations d'incertitude pour un système de N fermions

Soient N fermions indépendants, de spin s , chacun placé dans un potentiel $V(r)$ centré à l'origine. L'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}^{(i)} \quad \text{avec} \quad \hat{h} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}) .$$

Notons ε_n les niveaux d'énergie de $\hat{h}$ et g_n leur dégénérescence. Le niveau fondamental E_0 de $\hat{H}$ s'obtient en remplissant les niveaux ε_n les plus bas jusqu'à l'énergie de Fermi ϵ_F , à raison de $(2s + 1)$ particules par état, soit :

$$E_0 = (2s + 1) \sum_{n=0}^k g_n \varepsilon_n ,$$

où le nombre k est déterminé par la relation : $N = (2s + 1) \sum_{n=0}^k g_n$. Pour un potentiel harmonique $V(r) = m\omega^2 r^2/2$, on a :

$$\varepsilon_n = (n + 3/2)\hbar\omega \quad , \quad g_n = (n + 1)(n + 2)/2 .$$

Nous trouvons donc, pour $N \gg 1$:

$$k \simeq \left(\frac{6N}{2s + 1} \right)^{1/3} , \quad E_0 \simeq \xi N^{4/3} \hbar\omega ,$$

avec $\xi = (3/4) 6^{1/3} (2s + 1)^{-1/3}$.

Considérons maintenant un état quelconque $|\Psi\rangle$ de ces N fermions. Nous définissons $\langle r^2 \rangle = \langle r_i^2 \rangle$ et $\langle p^2 \rangle = \langle p_i^2 \rangle$, avec $i = 1, \dots, N$. Dans cet état, $\langle H \rangle \geq E_0$ et, par conséquent :

$$\langle H \rangle = N \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} + \frac{N}{2} m\omega^2 \langle r^2 \rangle \geq \xi N^{4/3} \hbar\omega \quad ,$$

soit encore

$$\langle p^2 \rangle + m^2 \omega^2 \langle r^2 \rangle - 2\xi N^{1/3} \hbar m \omega \geq 0 \quad \text{pour } N \gg 1.$$

Ce trinôme en $m\omega$ est positif quel que soit $m\omega$. On en déduit pour tout état de ces N fermions :

$$\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \xi^2 N^{2/3} \hbar^2 \quad \text{pour } N \gg 1. \quad (16.15)$$

Cette relation est en particulier valable dans le référentiel barycentrique, où $\langle \mathbf{p} \rangle = 0$. Si nous choisissons l'origine de l'espace au centre du nuage de particule, nous obtenons :

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\xi}{3} N^{1/3} \hbar \quad \text{pour } N \gg 1. \quad (16.16)$$

Pour des particules de spin $1/2$, $\xi/3 \sim 0,36$.

Le principe de Pauli modifie donc les relations de Heisenberg. Si l'on place N fermions identiques dans un volume $V \sim (\Delta x)^3$, chacun de ces fermions doit occuper un état quantique différent. Le principe de Pauli ne laisse en moyenne à chaque particule qu'un espace accessible de dimension linéaire $\sim (V/N)^{1/3}$, et la longueur d'onde de de Broglie de chaque particule est réduite d'un facteur $N^{1/3}$. Un calcul semblable pour des fermions placés dans un potentiel central en $1/r$ mène à :

$$\langle p^2 \rangle \geq \gamma \hbar^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle^2 N^{2/3} \quad \text{pour } N \gg 1 \quad (16.17)$$

avec $\gamma = 3^{-1/3}(2s+1)^{-2/3}$ (voir exercice 4). Cette relation a une grande importance pour la discussion de la stabilité des objets célestes, comme nous le verrons au chapitre 19.

Cela apporte un point de vue différent, mais équivalent, sur la physique d'un système à N fermions que nous avons étudié en § 4.3. En particulier, considérons de nouveau un gaz parfait de fermions identiques confinés dans une boîte cubique de côté L à température nulle. La distribution en position dans cette boîte est uniforme et l'impulsion moyenne par particule se déduit de (16.13) de sorte que :

$$\begin{aligned} \Delta x^2 &= \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} x^2 dx = \frac{L^2}{12}, \\ \Delta p_x^2 &= \frac{\Delta p^2}{3} = \frac{p_F^2}{5} = \frac{\hbar^2 N^{2/3}}{5L^2} \left(\frac{6\pi^2}{2s+1} \right)^{2/3}. \end{aligned}$$

On peut alors vérifier que (16.16) est bien satisfaite. Plus précisément le produit $\Delta x \Delta p_x$ calculé pour un gaz parfait de fermions dans une boîte cubique excède d'environ 10% la borne inférieure (16.16).

4.6 Atomes complexes et couches atomiques

Nous indiquons maintenant comment décrire simplement et de manière approchée la structure des atomes à plusieurs électrons. La combinaison d'une approximation de champ moyen pour décrire l'interaction électron-électron et du principe de Pauli va nous conduire à une compréhension qualitative de la classification périodique des éléments de Mendeleïev.

C'est la classification de Mendeleïev, dans laquelle les éléments apparaissent groupés dans des séries dont le cardinal était égal au double de la dégénérescence de l'atome d'hydrogène ($2n^2 = 2, 8, \dots$), qui conduisit Pauli à l'idée que les électrons atomiques devaient être décrits par quatre nombres quantiques, et non trois. Le quatrième nombre quantique devait être bi-valué. Pour expliquer la classification, on devait appliquer le *Pauli verbot*, c'est-à-dire interdire que deux électrons aient les quatre mêmes nombres quantiques.

L'hamiltonien d'un atome complexe. Un atome neutre complexe est constitué d'un noyau de charge Ze et d'un nombre Z d'électrons. En supposant le noyau infiniment lourd et en négligeant les effets magnétiques et relativistes, l'hamiltonien total du système est :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{\hat{r}_i} + \sum_{i=1}^Z \sum_{k=i+1}^Z \frac{e^2}{\hat{r}_{ik}} \quad (16.18)$$

A cause du terme de répulsion coulombienne entre les électrons, la recherche des énergies et des états propres de cet hamiltonien est compliquée. L'interaction entre électrons ne peut être négligée car les distances mutuelles r_{ik} des électrons sont du même ordre de grandeur que les distances r_i des électrons au noyau. Or il y a $Z(Z-1)/2$ termes e^2/r_{ik} correspondant à la répulsion électron-électron, et leur somme est du même ordre de grandeur que les Z termes $(-Ze^2/r_i)$ correspondant à l'attraction de chaque électron par le noyau. L'ingénieuse méthode due à Hartree donne toutefois une méthode d'approximation qui permet d'aller très loin dans la description des atomes.

Remarque. Puisque nous avons négligé les effets magnétiques, l'hamiltonien ci-dessus ne contient pas les variables de spin. Bien que ces variables soient absentes des termes d'interaction, il ne faudrait pas en conclure qu'elles ne jouent aucun rôle : elles ont, par le biais du principe de Pauli, une contribution essentielle.

Méthode de Hartree et approximation du champ moyen. Récrivons l'hamiltonien (16.18) sous la forme :

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} + \underbrace{\sum_i \frac{Ze^2}{\hat{r}_i} + V(\hat{r}_i)}_{\sum_i U(\hat{r}_i)} + \underbrace{\sum_i \left(\sum_{k>i} \frac{e^2}{\hat{r}_{ik}} - V(r_i) \right)}_{H_c} \quad (16.19)$$

Si la fonction $V(r)$ est judicieusement choisie, le terme H_c pourra être suffisamment petit pour être négligé en première approximation bien que ni

$\sum e^2/r_{ik}$, ni $\sum_i V(r_i)$, ne soient séparément petits.

Le potentiel $V(r)$ peut être obtenu par une méthode itérative appelée méthode auto-cohérente de Hartree-Fock. Sa signification physique est intuitive : c'est un potentiel central moyen qui représente au mieux, pour chaque électron, le potentiel répulsif coulombien $\sum_{i \neq k} e^2/r_{ik}$ dû à l'ensemble des autres électrons. La description détaillée de la recherche de $V(r)$ sort du cadre de ce cours.

Les configurations électroniques. Supposons la fonction $V(r)$ suffisamment bien déterminée pour que l'on puisse négliger le terme $\hat{H}_c$. L'hamiltonien est alors une somme d'hamiltoniens à une particule :

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^Z \hat{h}^{(i)} \quad \text{avec} \quad \hat{h} = \frac{p^2}{2m_e} + U(r) . \quad (16.20)$$

Les variables des différents électrons se séparent et il est possible de déterminer analytiquement ou numériquement les fonctions propres $\psi_{n,\ell,m}(\mathbf{r})$ et les énergies correspondantes $E_{n,\ell}$ de l'hamiltonien à un corps :

$$\left(\frac{p^2}{2m_e} + U(r) \right) \psi_{n,\ell,m}(\mathbf{r}) = E_{n,\ell} \psi_{n,\ell,m}(\mathbf{r}) .$$

En utilisant (16.8), on peut alors former un vecteur d'état pour le système à Z électrons avec une énergie totale $E = E_1 + E_2 + \dots + E_Z$.

On appelle « *configuration électronique* » une description de l'état des Z électrons dans laquelle l'on donne le nombre d'électrons se trouvant dans un état d'énergie $E_{n,\ell}$ donné. Considérons l'état fondamental de quelques atomes :

- L'état fondamental de l'atome le plus simple, l'hydrogène, est l'état $1s$ ($n = 1, \ell = 0$).
- L'atome suivant, l'hélium, est obtenu en ajoutant un électron, également dans l'état $1s$. C'est possible à condition que l'état de spin des deux électrons soit antisymétrique, c'est-à-dire l'état singulet. La configuration de l'atome d'hélium dans son état fondamental est donc $1s^2$. Cet ensemble de deux électrons ayant le nombre quantique $n = 1$ forme une couche complète, appelée couche K . Couche complète car le principe de Pauli interdit d'y ajouter un troisième électron dans le même état orbital.
- L'atome de sodium dans son état fondamental a la configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. La couche L , correspondant à $n = 2$, est également complète puisqu'elle peut contenir jusqu'à huit électrons. Le onzième et dernier électron se met sur la couche M , correspondant à $n = 3$.
- Pour des atomes à plus grand nombre d'électrons, la dépendance en ℓ de l'énergie entraîne des modifications par rapport à ce schéma de remplissage par couche. Ainsi, pour le potassium ($Z = 19$), on commence à remplir la couche N ($n = 4$) avant d'avoir complété la couche M , pour

aboutir à la configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Cet unique électron de valence dans un état s est caractéristique des atomes alcalins (première colonne de la table périodique).

Ainsi, la forme la plus simple du principe de Pauli, c'est-à-dire le principe d'exclusion, explique comment les éléments se groupent dans le tableau de Mendeleïev. Cependant, on ne saurait trop insister sur le fait que ce modèle n'est qu'approximatif. Il se trouve qu'en raison de plusieurs coïncidences, notamment la petitesse de la constante de structure fine, cette approximation du champ central est excellente, mais cela peut en un sens être considéré comme un « miracle » de la nature.

Pour en savoir plus

- La profondeur, l'aspect révolutionnaire sur le plan des idées, et les implications philosophiques du principe de Pauli sont analysés par H. Margenau, *The nature of Physical Reality*, chap. 20. Cet auteur fait remarquer que si ce principe n'a pas soulevé le même intérêt que la relativité chez les philosophes, c'est parce qu'il expliquait tant de faits expérimentaux (beaucoup plus que la relativité) qu'on l'avait incorporé immédiatement et sans états d'âme dans la théorie générale de la mécanique quantique.
- I. Duck and E.C.G. Sudarshan, *Pauli and the Spin-Statistics Theorem* (World Scientific, Singapore, 1997).
- Une analyse élémentaire de la collision entre deux particules identiques est faite dans *Le cours de physique de Feynman*, R.P. Feynman, R. Leighton et M. Sands, (InterEditions, Paris, 1979), Vol. III, chap. 3 (§ 4) et chap. 4 (§ 1). Elle donne un excellent aperçu de la différence de comportement des fermions et des bosons lors d'une interaction élémentaire.
- E. Cornell et C. Wieman, *La condensation de Bose-Einstein*, Pour la Science, mai 1998.
- Sur l'émission stimulée et les lasers, voir par exemple : G. Grynberg, A. Aspect et C. Fabre, *Introduction aux lasers et à l'optique quantique*, (InterEditions, Paris, 1998) ; C.H. Townes, *How the Laser Happened : Adventures of a Scientist*, Oxford University Press (1999) ; A. Siegman, *Lasers* (University Science Books, Mill Valley, 1986) ; O. Svelto, *Principles of Lasers* (Plenum Press, New-York, 1998).
- Les idées ayant mené à la découverte de la classification des éléments sont décrites par Bernadette Bensaude-Vincent, *La genèse du tableau de Mendeleïev*, La Recherche, octobre 1984.

Exercices

1. Particules identiques traversant une lame séparatrice. On considère une particule préparée à un instant initial t_i dans un paquet d'ondes $\psi(\mathbf{r}, t_i) = \phi_1(\mathbf{r})$ arrivant sur une lame séparatrice 50%-50% (figure 16.5). A un instant ultérieur t_f , le paquet d'ondes a traversé la lame et l'état de la

particule peut s'écrire $\psi(\mathbf{r}, t_f) = (\phi_3(\mathbf{r}) + \phi_4(\mathbf{r})) / \sqrt{2}$, où ϕ_3 et ϕ_4 désignent des paquets normalisés se propageant dans chacune des voies de sortie. On a $\langle \phi_3 | \phi_4 \rangle \simeq 0$.

- a. On prépare la particule dans l'état $\psi(\mathbf{r}, t_i) = \phi_2(\mathbf{r})$, symétrique de $\phi_1(\mathbf{r})$ par rapport à la lame. L'état de la particule à l'instant t_f peut alors s'écrire :

$$\psi(\mathbf{r}, t_f) = \alpha \phi_3(\mathbf{r}) + \beta \phi_4(\mathbf{r}) .$$

Déterminer (à une phase globale près) les coefficients α et β en prenant en compte le fait que la traversée de la lame correspond à une évolution hamiltonienne. On prendra $\langle \phi_2 | \phi_1 \rangle = 0$.

- b. On prépare à l'instant t_i deux fermions dans le même état de spin, l'un dans l'état $\phi_1(\mathbf{r})$, l'autre dans l'état $\phi_2(\mathbf{r})$. Quel est l'état final du système? Peut-on détecter les deux fermions dans la même voie de sortie?
- c. On reprend la question précédente avec deux bosons, également préparés dans le même état de spin, l'un étant initialement dans l'état $\phi_1(\mathbf{r})$, l'autre dans l'état $\phi_2(\mathbf{r})$. Montrer que les deux bosons sortent toujours dans la même voie. Cette expérience a effectivement été réalisée avec des photons par C.K. Hong et al, Phys. Rev. Lett. **59**, 2044 (1987).

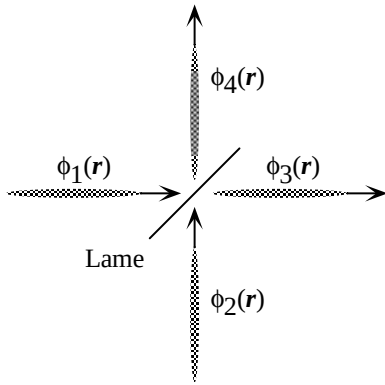


FIG. 16.5: Un paquet d'ondes incident $\phi_1(\mathbf{r})$ ou $\phi_2(\mathbf{r})$ traverse une lame séparatrice 50%-50% pour donner une superposition cohérente de deux paquets d'ondes émergents $\phi_3(\mathbf{r})$ et $\phi_4(\mathbf{r})$.

2. Condensation de Bose-Einstein dans un piège harmonique. On place N bosons de spin nul dans un piège harmonique isotrope de pulsation ω . On néglige les interactions entre particules et on rappelle que le nombre moyen de particules sur un niveau d'énergie E est donné par la loi de Bose-Einstein :

$$n_E = \left(e^{(E-\mu)/k_B T} - 1 \right)^{-1}$$

où μ est le potentiel chimique et T la température.

- a. Montrer que le potentiel chimique vérifie $\mu < 3\hbar\omega/2$.

- b. Montrer que le nombre de particules N' en dehors du niveau fondamental du piège est majoré par $F(\xi)$, où on a posé :

$$\xi = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad F(\xi) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n+1)(n+2)}{2(e^{n\xi} - 1)}.$$

On rappelle que la dégénérescence du niveau d'énergie $E_n = (n+3/2)\hbar\omega$ est $g_n = (n+1)(n+2)/2$.

- c. On se place dans la limite $k_B T \gg \hbar\omega$, ce qui permet de remplacer la somme discrète définissant $F(\xi)$ par une intégrale. Montrer que le majorant du nombre d'atomes en dehors de l'état fondamental s'écrit :

$$N'_{\max} = \zeta(3) \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} \right)^3 \quad \zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-x}.$$

La fonction ζ est la fonction de Riemann et on a $\zeta(3) \simeq 1,2$.

- d. Que se passe-t-il si on place un nombre d'atomes plus grand que $N'_{\max}$ dans le piège ? A quelle température faut-il se placer pour observer ce phénomène pour un piège de fréquence $\omega/(2\pi) = 100$ Hz contenant 10^6 atomes ?

3. Fermions dans un puits carré. On place deux particules de spin $1/2$ identiques de masse m dans un puits carré infini unidimensionnel de côté L (chapitre 4, § 3.3).

- On néglige l'interaction entre les particules. Déterminer les quatre niveaux d'énergie les plus bas.
- On suppose que les particules interagissent entre elles par un potentiel « de contact » $V(x_1 - x_2) = g \delta(x_1 - x_2)$, où la constante de couplage g est indépendante du spin. Déterminer au premier ordre en g les niveaux d'énergie de ce système à deux particules.

4. Inégalités de Heisenberg–Pauli (suite). On reprend le même type d'argument qu'en § 4.5 pour un potentiel coulombien.

- On considère l'état fondamental d'un système de $N \gg 1$ fermions indépendants de masse m placé dans le potentiel extérieur $V(r) = -e^2/r$. On note E_0 l'énergie de ce niveau fondamental. On rappelle que les niveaux d'énergie de l'hamiltonien à un corps sont $-E_I/n^2$, où n est un entier positif et $E_I = me^4/2\hbar^2$; la dégénérescence de chaque niveau est $(2s+1)n^2$ (cf. chapitre 11). Montrer qu'il existe un entier k tel que :

$$N \simeq (2s+1) \frac{k^3}{3} \quad E_0 \simeq -(2s+1)E_I k.$$

- Montrer que E_0 et N sont reliés par :

$$E_0 \simeq -\frac{me^4}{2\hbar^2} (2s+1)^{2/3} (3N)^{1/3}$$

- c. On considère un état quelconque $|\Psi\rangle$ de ce système à N fermions. Montrer le résultat (16.17).

Chapitre 17

Evolution des systèmes

Ecrit en collaboration avec Gilbert Grynberg

*Arrêtez le monde, je veux descendre !
Anonyme, juin 1968, sur un arrêt d'autobus
(recueilli par Christian Nugue)*

Pratiquement toute observation expérimentale ou toute utilisation pratique des phénomènes quantiques repose sur des processus où, préparant un système à un instant initial, on observe ce qu'il est devenu ultérieurement. Il est donc essentiel de connaître les différents types d'évolution possibles, que le système soit isolé ou soumis à des forces extérieures.

Dans ce chapitre, nous présentons quelques processus caractéristiques, allant du comportement oscillatoire très simple d'un système à deux niveaux piloté par une excitation monofréquence, à l'évolution irréversible d'un système couplé à un continuum. Au paragraphe 1, nous introduisons la notion de probabilité de transition et la méthode de calcul de base : la théorie des perturbations dépendant du temps. Au paragraphe 2, nous considérons le cas des transitions atomiques provoquées par un champ électromagnétique externe (émission induite et absorption). Nous y présentons également les processus physiques qui sont à la base du contrôle du mouvement atomique par la lumière laser. Au paragraphe 3, nous nous penchons sur le problème de la désexcitation ou la désintégration d'un système, comme un atome ou un noyau excité. Nous montrons comment s'obtient la loi de décroissance exponentielle, comment se calcule la durée de vie d'un système, et nous introduisons la notion de *largeur* d'un état instable. Finalement, nous décrivons au paragraphe 4 quelques facettes de ce qu'on appelle la relation d'incertitude temps-énergie, $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$, qui diffère quelque peu des relations d'incertitude que nous avons obtenues au chapitre 7, et qui illustre bien le rôle particulier que joue le temps dans la théorie quantique non relativiste.

1 Perturbations dépendant du temps

1.1 Probabilité de transition

On considère un système dont l'évolution se déduit de l'hamiltonien :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) . \quad (17.1)$$

$\hat{H}_0$ est indépendant du temps, et ses vecteurs propres $|n\rangle$ et ses valeurs propres E_n sont supposés connus :

$$\hat{H}_0|n\rangle = E_n|n\rangle . \quad (17.2)$$

L'opérateur $\hat{H}_1(t)$ est un terme d'interaction qui peut dépendre explicitement du temps, et qui ne commute *a priori* pas avec $\hat{H}_0$. Il peut donc induire des transitions entre deux états propres $|n\rangle$ et $|m\rangle$ de $\hat{H}_0$.

Notre ambition est la suivante : supposant le système préparé à l'instant initial t_0 dans l'état $|\psi(t_0)\rangle = |n\rangle$, nous voulons calculer la probabilité

$$P_{n \rightarrow m}(t) = |\langle m|\psi(t)\rangle|^2 \quad (17.3)$$

de trouver ce système dans l'état propre $|m\rangle$ de $\hat{H}_0$ à un instant t ultérieur.

Exemple : un processus de collision. En plus des exemples qui seront développés dans ce chapitre, indiquons une situation typique dans laquelle ce type de question apparaît. Considérons deux particules a et b , préparées chacune dans un état d'impulsion relativement bien défini (paquet d'ondes étroit en p). A l'instant initial, les centres de ces paquets d'ondes se dirigent l'un vers l'autre. En l'absence de potentiel d'interaction $\hat{H}_1$ entre les particules, ces paquets d'ondes se propagent librement ($\langle p_a \rangle$ et $\langle p_b \rangle$ sont des constantes du mouvement). En revanche, si on prend en compte l'interaction entre les particules, un processus de diffusion se produit : dans une mesure des impulsions finales de a et b , on peut trouver un résultat différent des valeurs initiales $\langle p_a \rangle$ et $\langle p_b \rangle$. Le problème est alors de calculer la probabilité d'un résultat de mesure donné, connaissant le potentiel d'interaction.

1.2 Equations d'évolution

A chaque instant, l'état $|\psi(t)\rangle$ du système se développe sur la base des états propres $|n\rangle$ de $\hat{H}_0$:

$$|\psi(t)\rangle = \sum \gamma_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle . \quad (17.4)$$

Dans cette expression, nous avons fait explicitement apparaître la dépendance en temps que l'on trouverait si $\hat{H}_1$ était nul. Cela simplifie les équations d'évolution des coefficients $\gamma_n(t)$. On obtient par application de l'équation de Schrödinger à cet état $|\psi(t)\rangle$:

$$i\hbar \sum_n \left(\dot{\gamma}_n(t) - \frac{i}{\hbar} E_n \gamma_n(t) \right) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle = \sum_n \gamma_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} (\hat{H}_0 + \hat{H}_1) |n\rangle ,$$

d'où :

$$i\hbar \sum_n \dot{\gamma}_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle = \sum_n \gamma_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} \hat{H}_1 |n\rangle \quad . \quad (17.5)$$

En multipliant à gauche par $\langle k|$, nous trouvons :

$$i\hbar \dot{\gamma}_k(t) = \sum_n \gamma_n(t) e^{-i(E_n - E_k)t/\hbar} \langle k|\hat{H}_1|n\rangle \quad . \quad (17.6)$$

Le problème est entièrement déterminé par cet ensemble d'équations différentielles et par la condition initiale donnant $|\psi(t_0)\rangle$.

1.3 Résolution perturbative

La résolution analytique exacte de cet ensemble d'équations est en général impossible. Pour progresser, nous allons supposer comme au chapitre 9 que $\hat{H}_1$ est « petit » devant $\hat{H}_0$. Plus précisément, nous considérons l'hamiltonien $\hat{H}_\lambda = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$ et nous faisons l'hypothèse que les coefficients $\gamma_k(t)$ correspondants sont des fonctions analytiques de λ , y compris pour $\lambda = 1$:

$$\gamma_k(t) = \gamma_k^{(0)}(t) + \lambda \gamma_k^{(1)}(t) + \dots + \lambda^p \gamma_k^{(p)}(t) + \dots \quad (17.7)$$

En reportant dans l'équation (17.6) et en identifiant terme à terme en λ , on obtient :

$$\text{ordre 0 : } i\hbar \dot{\gamma}_k^{(0)}(t) = 0 \quad , \quad (17.8)$$

$$\text{ordre 1 : } i\hbar \dot{\gamma}_k^{(1)}(t) = \sum_n \gamma_n^{(0)}(t) e^{-i(E_n - E_k)t/\hbar} \langle k|\hat{H}_1|n\rangle \quad , \quad (17.9)$$

$$\text{ordre } r : i\hbar \dot{\gamma}_k^{(r)}(t) = \sum_n \gamma_n^{(r-1)}(t) e^{-i(E_n - E_k)t/\hbar} \langle k|\hat{H}_1|n\rangle \quad . \quad (17.10)$$

Ce système peut être résolu par itération. En effet, les termes $\gamma_k^{(0)}(t)$ d'ordre 0 sont connus : il s'agit de constantes déterminées par l'état initial du système. En portant ces termes dans (17.9) on peut trouver les termes d'ordre 1, $\gamma_k^{(1)}(t)$, qui eux-mêmes portés dans l'équation (17.10) permettent d'accéder aux termes d'ordre 2, $\gamma_k^{(2)}(t)$, et ainsi de suite. Il est donc possible de déterminer successivement tous les termes du développement.

1.4 Solution au premier ordre : l'approximation de Born

La première des équations ci-dessus se résout immédiatement : on trouve que $\gamma_k^{(0)}(t)$ est constant. Si nous choisissons comme condition initiale $|\psi(t_0)\rangle = |i\rangle$, nous avons :

$$\gamma_k^{(0)}(t) = \delta_{k,i} \quad . \quad (17.11)$$

Reportant ce résultat dans (17.9), il vient pour $f \neq i$:

$$i\hbar \dot{\gamma}_f^{(1)}(t) = e^{-i(E_i - E_f)t/\hbar} \langle f|\hat{H}_1|i\rangle \quad , \quad (17.12)$$

soit encore, en tenant compte de l'hypothèse $\gamma_f^{(1)}(t_0) = 0$:

$$\gamma_f^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t e^{i(E_f - E_i)t/\hbar} \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle dt . \quad (17.13)$$

La probabilité de transition d'un état $|i\rangle$ vers un état $|f\rangle$ ($f \neq i$) est dans cette approximation :

$$P_{i \rightarrow f}(t) = |\gamma_f^{(1)}(t)|^2 .$$

Cette approximation n'est valable que si $P_{i \rightarrow f}(t) \ll 1$ (condition nécessaire).

1.5 Cas particuliers

Perturbation constante. On suppose que la perturbation $\hat{H}_1$ est « branchée » à l'instant $t_0 = 0$, puis « débranchée » à un instant ultérieur T . Nous supposons que cette perturbation ne dépend pas autrement du temps. En posant $\hbar\omega_0 = E_f - E_i$, il vient :

$$\gamma_f^{(1)}(t \geq T) = \frac{1}{i\hbar} \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle \frac{e^{i\omega_0 T} - 1}{i\omega_0} , \quad (17.14)$$

et par conséquent :

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t \geq T) = \frac{1}{\hbar^2} |\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 y(\omega_0, T) . \quad (17.15)$$

Nous avons introduit la fonction $y(\omega, T)$, utilisée abondamment dans la suite de ce chapitre, et définie par :

$$y(\omega, T) = \frac{\sin^2(\omega T/2)}{(\omega/2)^2} \quad \text{avec} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} y(\omega, T) d\omega = 2\pi T . \quad (17.16)$$

Son graphe est représenté sur la figure 17.1.

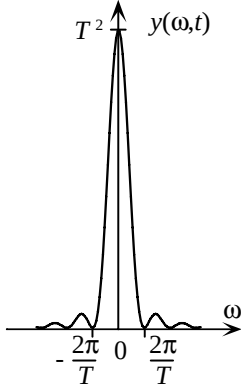
Perturbation sinusoïdale. Considérons maintenant un couplage $\hat{H}_1(t)$ tel que $\hat{H}_1(t) = \tilde{H}_1 e^{-i\omega t}$ pour $0 < t < T$ et $\hat{H}_1(t) = 0$ autrement. Un calcul simple donne :

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t \geq T) = \frac{1}{\hbar^2} |\langle f | \tilde{H}_1 | i \rangle|^2 y(\omega - \omega_0, T) . \quad (17.17)$$

Il y a *résonance* si la pulsation ω de la perturbation est égale à la pulsation de Bohr $\omega_0 = (E_f - E_i)/\hbar$ du système. La courbe de résonance donnant la variation de $\mathcal{P}_{i \rightarrow f}$ avec ω a une largeur totale à mi-hauteur $\Delta\omega \sim 2\pi/T$. Elle est d'autant plus étroite que le temps d'interaction T est plus long.

1.6 Solution perturbative et solution exacte

Nous avons déjà rencontré le cas d'un système à deux niveaux quand nous avons étudié au chapitre 12 la résonance magnétique d'un spin 1/2 placé dans

FIG. 17.1: Tracé de la fonction $y(\omega, T)$.

un champ magnétique tournant. Pour ce problème particulier, nous connaissons la solution exacte des équations d'évolution et il est instructif de la comparer avec les résultats approchés que nous venons de trouver.

Considérons le cas spécifique de l'expérience de Rabi ; notons T le temps passé par le faisceau moléculaire dans la cavité où le champ magnétique tournant de pulsation ω est appliqué. Le couplage $\hat{H}_1$ s'écrit dans ce cas (voir l'équation (12.28)) :

$$\langle + | \hat{H}_1 | - \rangle = \frac{\hbar \omega_1}{2} e^{-i\omega t} \quad (\omega_1 = -\gamma B_1) .$$

La formule exacte obtenue par Rabi est (cf. (12.37)) :

$$\mathcal{P}_{+ \rightarrow -}(T) = \frac{\omega_1^2}{\Omega^2} \sin^2(\Omega T/2) \quad \text{avec} \quad \Omega = ((\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2)^{1/2}$$

et la formule approchée (17.17) donne :

$$\mathcal{P}_{+ \rightarrow -}(T) = \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2} \sin^2((\omega - \omega_0)T/2) .$$

On constate que les formules exacte et approchée coïncident pratiquement dans deux cas :

- si la fréquence d'excitation est suffisamment loin de résonance : $|\omega - \omega_0| \gg \omega_1$. Dans ce cas, $\Omega \simeq |\omega - \omega_0|$ et les deux résultats coïncident à tout temps.
- si l'excitation est proche de résonance ($|\omega - \omega_0| \ll \omega_1$) et si le temps d'interaction est suffisamment court : $\omega_1 T/2 \ll 1$.

2 Interaction d'un atome avec une onde lumineuse

Les transitions électromagnétiques dans les édifices atomiques et moléculaires jouent un rôle important dans toute la physique. Trois processus

de base sont à considérer. Sous l'influence d'une onde électromagnétique, un système peut *absorber* de l'énergie. Etant dans un niveau excité, il peut retomber dans un autre niveau *spontanément*, ou bien de façon *stimulée* par une onde électromagnétique extérieure. Ces trois processus furent introduits en 1917 par Einstein qui, avec une intuition géniale, expliqua ainsi comment une assemblée d'atomes et de photons atteint l'état d'équilibre thermodynamique.

Nous étudierons ici le comportement d'un atome dans une onde monochromatique de champ électrique :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \boldsymbol{\epsilon} . \quad (17.18)$$

Cette onde plane progressive a une amplitude $\mathcal{E}_0$, un vecteur d'onde $\mathbf{k}$, et une polarisation $\boldsymbol{\epsilon}$ orthogonale à $\mathbf{k}$. Nous voulons calculer les probabilités des processus d'absorption et d'émission induite de lumière par l'atome. En revanche, l'émission spontanée ne pourra être traitée quantitativement dans le cadre de ce cours car son traitement nécessite la quantification du champ électromagnétique. Nous nous bornerons donc à des remarques qualitatives concernant ce troisième processus.

2.1 L'approximation dipolaire électrique

Nous supposons connus les niveaux d'énergie d'un système atomique d'hamiltonien $\hat{H}_0$. Notons $|1\rangle$ l'état fondamental d'énergie E_1 , et $|2\rangle$ un état excité d'énergie E_2 . Nous voulons étudier l'absorption de lumière se traduisant par la transition de l'atome de l'état $|1\rangle$ vers l'état $|2\rangle$. L'émission induite de lumière se calculerait de façon semblable, en supposant que l'atome est initialement dans l'état excité $|2\rangle$, et en évaluant la probabilité de transition vers $|1\rangle$.

Pour mettre en relief le phénomène qui nous intéresse, nous considérons le cas simple d'un atome monovalent. Notons $\hat{\mathbf{D}} = q\hat{\mathbf{r}}$ l'opérateur moment dipolaire électrique, proportionnel à la position de l'électron de valence par rapport au cœur de l'atome. Nous supposons l'atome infiniment lourd, et nous notons $\mathbf{R}_0$ la position du cœur. Le couplage entre l'atome et le champ électrique (17.18) est donné par :

$$\hat{H}_1(t) = -\hat{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{R}_0, t) . \quad (17.19)$$

Ce couplage est appelé *interaction dipolaire électrique*.

2.2 Justification du couplage dipolaire électrique

L'interaction complète d'un atome avec un champ électromagnétique extérieur $(\mathbf{E}, \mathbf{B})$ dérivant des potentiels $(\mathbf{A}, \Phi)$ peut s'écrire à partir des considérations du chapitre 15. Soient $\hat{\mathbf{r}}_i$ et $\hat{\mathbf{p}}_i$ les opérateurs position et impulsion des électrons ($i = 1, \dots, N$). En supposant le noyau de charge Z fixe, et en omettant les interactions magnétiques liées aux spin et les effets relativistes,

l'hamiltonien du système en présence du champ extérieur s'écrit :

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_e} (\hat{\mathbf{p}}_i - q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}_i, t))^2 + q\Phi(\hat{\mathbf{r}}_i, t) - \frac{Zq^2}{4\pi\epsilon_0\hat{r}_i} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} .\end{aligned}\quad (17.20)$$

Telle quelle, cette expression est beaucoup trop compliquée et il faut en pratique procéder à un développement de (17.20) et à des approximations pour progresser.

Dans un développement systématique de l'hamiltonien (17.20), apparaissent à la fois des effets liés au champ électrique de l'onde et à son champ magnétique. Nous négligeons ici cette deuxième catégorie d'effets. En effet, pour une onde plane dans le vide, $|\mathbf{B}| = |\mathbf{E}|/c$; comme la vitesse typique de l'électron externe dans l'atome est faible, de l'ordre de $\alpha c \sim c/137$, la force de Lorentz, et les effets quantiques magnétiques correspondants, sont petits devant les effets électriques. Si nous considérons des rayons X et les électrons internes, les effets magnétiques seraient comparables aux effets électriques.

Même si nous nous limitons à l'interaction du dipôle d'un atome monovalent avec le champ électrique de l'onde lumineuse, nous devrions en toute rigueur conserver la dépendance en $\mathbf{r}$ du champ électrique de l'onde. Toutefois, la taille typique d'une orbite électronique est la taille d'un atome ($\langle r \rangle \sim 1\text{\AA}$), ce qui est beaucoup plus petit que les longueurs d'ondes d'un rayonnement situé dans l'infrarouge, le visible, ou le proche ultraviolet du spectre ($\lambda = 2\pi/k \geq 10^3\text{\AA}$). Par conséquent la dépendance en $\mathbf{r}$ de $\mathbf{E}$ est négligeable et il est légitime de remplacer $\mathbf{E}(\mathbf{R}_0 + \mathbf{r}, t)$ par $\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, t)$.

Pour résumer, l'expression simple que nous choisissons pour $\hat{H}_1$ dans le cas d'un atome monovalent est le terme dominant de l'interaction d'un champ électromagnétique $(\mathbf{E}, \mathbf{B})$ et de la densité de charge et de courant dans l'atome. C'est le premier terme d'un développement *multipolaire* qui contient d'autres effets moins intenses, d'origine magnétique ou relativiste par exemple.

2.3 Absorption d'énergie par un atome

Pour simplifier les notations, nous supposons que le centre de masse de l'atome est en $\mathbf{R}_0 = \mathbf{0}$. A un instant t quelconque, l'état interne atomique s'écrit :

$$|\psi(t)\rangle = \gamma_1(t) e^{-iE_1 t/\hbar} |1\rangle + \gamma_2(t) e^{-iE_2 t/\hbar} |2\rangle + \sum_{n \neq 1,2} \gamma_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle$$

avec les conditions initiales $\gamma_1(0) = 1$ et $\gamma_2(0) = \dots = \gamma_n(0) = 0$. En injectant l'expression (17.19) dans le résultat général (17.13), nous trouvons :

$$\gamma_2(t) = \frac{q\mathcal{E}_0}{2\hbar} \langle 2|\hat{\mathbf{r}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}|1\rangle \left(\frac{e^{i(\omega_0 + \omega)t} - 1}{\omega_0 + \omega} + \frac{e^{i(\omega_0 - \omega)t} - 1}{\omega_0 - \omega} \right) \quad (17.21)$$

avec $\hbar\omega_0 = E_2 - E_1$.

Nous voyons apparaître sur cette formule un phénomène de résonance pour $\omega \sim \omega_0$. Dans l'expression ci-dessus, le premier terme est d'ordre $1/\omega = T_0/2\pi$, où T_0 est la période du champ excitateur ($T_0 \sim 10^{-15}$ s dans le domaine optique). Pour $\omega = \omega_0$, le deuxième terme croît linéairement avec le temps d'interaction t . Si $t \gg T_0$, nous pouvons négliger le premier terme devant le second et nous obtenons :

$$\mathcal{P}_{1 \rightarrow 2}(t) = \frac{q^2 \mathcal{E}_0^2}{4\hbar^2} |\langle 2 | \hat{\mathbf{r}} \cdot \boldsymbol{\epsilon} | 1 \rangle|^2 y(\omega - \omega_0, t) . \quad (17.22)$$

Dans cette expression, la présence du carré de l'élément de matrice $|\langle 2 | \hat{\mathbf{r}} \cdot \boldsymbol{\epsilon} | 1 \rangle|^2$ est très importante car elle détermine les transitions permises, nous y reviendrons. Par ailleurs, il intervient la fonction $y(\omega - \omega_0, t)$ définie en (17.16). Cette probabilité varie donc de manière résonnante au voisinage de $\omega = \omega_0$, la largeur de la résonance étant de l'ordre de $1/t$.

Contribution de l'émission spontanée. A résonance, le temps t doit être suffisamment court pour que $|\gamma_2(t)| \ll 1$, ce qui est une condition nécessaire de validité du traitement perturbatif. Par ailleurs, le temps t doit être beaucoup plus court que la durée de vie τ du niveau $|2\rangle$ due au phénomène d'émission spontanée. Sinon, ce processus doit également être pris en compte dans le calcul, et il donne une largeur finie à la raie de résonance (voir § 3). Nous verrons en § 2.5 que $\tau \gg T_0$, de sorte qu'il est possible de satisfaire simultanément $t \gg T_0$ pour que (17.22) soit correcte, et $t \ll \tau$ pour que l'émission spontanée puisse être négligée.

Résonance et concept de photon. On constate sur le résultat (17.22) que les transitions ne sont importantes que lorsque la fréquence de l'onde lumineuse est voisine d'une fréquence de Bohr de l'atome : $\hbar\omega = E_2 - E_1$. Ce phénomène est identique à l'effet photoélectrique : un électron « saute » d'un état vers l'autre si la fréquence de l'onde incidente est accordée sur une fréquence de Bohr. Dans le cas de l'effet photoélectrique, l'électron est arraché et l'état final appartient à un continuum. Contrairement à une idée largement répandue et liée à l'histoire des découvertes, cet effet apparaît ainsi sans avoir à quantifier le champ électromagnétique et sans introduire la notion de photon. Le concept de photon n'est indispensable que lorsqu'il s'agit d'expliquer les propriétés du rayonnement lui-même, ou de rendre compte de phénomènes reliés à l'émission spontanée.

Validité du traitement perturbatif : le champ coulombien vu par l'électron dans l'atome est de l'ordre de $\sim 10^{11}$ V/m, ce qui est énorme par rapport au champ électrique d'une onde lumineuse « standard ». Pour rivaliser avec le champ coulombien, il faut recourir à des faisceaux lasers d'une puissance de l'ordre de $\sim 10^{15}$ W/cm², ce qui est considérable. On voit que l'usage de la théorie des perturbations se justifie, c'est-à-dire que « $\hat{H}_1 \ll \hat{H}_0$ » : le champ externe n'apparaît à l'électron que comme une très petite fluctuation par rapport au champ coulombien.

2.4 Règles de sélection

Les règles de sélection pour l'absorption et l'émission dipolaire électrique se déduisent immédiatement de (17.22). Considérons les éléments de matrice

$$\langle 2|\hat{\mathbf{r}}|1\rangle \equiv \langle n_2, \ell_2, m_2|\hat{\mathbf{r}}|n_1, \ell_1, m_1\rangle .$$

En coordonnées polaires, on a $z = r \cos \theta$, $x \pm iy = r \sin \theta e^{\pm i\varphi}$, c'est-à-dire que les coordonnées de $\mathbf{r}$ s'expriment linéairement en fonction de $r Y_{1,m}(\theta, \varphi)$.

La partie qui nous intéresse dans l'élément de matrice ci-dessus est l'intégrale angulaire :

$$\int (Y_{\ell_2, m_2}(\Omega))^* Y_{1, m}(\Omega) Y_{\ell_1, m_1}(\Omega) d^2\Omega .$$

Les propriétés des harmoniques sphériques vues au chapitre 10 entraînent que cette intégrale est non nulle si et seulement si :

$$\ell_2 = \ell_1 \pm 1 \quad \text{et} \quad m_2 - m_1 = 1, 0, -1 . \quad (17.23)$$

C'est par exemple le cas de la raie Lyman α de l'hydrogène : $2p \rightarrow 1s$, ou de la raie de résonance du sodium : $3p \rightarrow 3s$; dans les deux cas, $\ell_1 = 1$ et $\ell_2 = 0$. Pour une paire de niveaux qui ne satisfait pas (17.23), la transition est interdite. C'est par exemple le cas de la transition correspondant à la raie à 21 cm de l'hydrogène, puisque les deux niveaux en jeu ont un moment cinétique nul ($\ell_1 = \ell_2 = 0$). Le couplage dominant entre ces deux niveaux est un couplage dipolaire magnétique, d'élément de matrice beaucoup faible qu'un couplage dipolaire électrique.

2.5 Emission spontanée

Le calcul de l'émission spontanée dépasse le cadre de ce cours car elle nécessite la quantification du champ électromagnétique. Nous indiquons donc simplement les résultats principaux et nous discutons leur signification physique.

Considérons un état atomique excité $|i\rangle$ couplé par une transition dipolaire électrique à un état $|f\rangle$ d'énergie plus basse. L'atome préparé dans l'état $|i\rangle$ peut retomber vers l'état $|f\rangle$ en émettant spontanément un photon d'énergie $\hbar\omega_{if} = E_i - E_f$. On peut montrer que la probabilité $dP_{i \rightarrow f}$ que la décroissance se produise pendant l'intervalle de temps infinitésimal dt est proportionnelle à dt . On définit donc une *probabilité par unité de temps* $dP_{i \rightarrow f}/dt$, qui est indépendante de dt et qui est donnée par :

$$\frac{dP_{i \rightarrow f}}{dt} = \frac{\omega_{if}^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} |\langle i|\hat{\mathbf{D}}|f\rangle|^2 , \quad (17.24)$$

où $\hat{\mathbf{D}}$ est le moment dipolaire électrique introduit plus haut. Comme chaque photon transporte une énergie $\hbar\omega_{if}$, l'énergie rayonnée par unité de temps

dI/dt est donc :

$$\frac{dI}{dt} = \frac{\omega_{if}^4}{3\pi\epsilon_0 c^3} |\langle i|\hat{\mathbf{D}}|f\rangle|^2 .$$

On note que ces transitions obéissent aux règles de sélection trouvées en § 2.4, puisque le même type d'élément de matrice intervient.

Comparons ce résultat à la formule classique donnant l'intensité totale rayonnée, par unité de temps, par un dipôle de moment $\mathbf{p}(t) = \mathbf{P} \cos \omega t$:

$$\frac{dI}{dt} = \frac{1}{6\pi\epsilon_0 c^3} |\ddot{\mathbf{p}}(t)|^2 .$$

soit, après moyenne temporelle sur une période $2\pi/\omega$:

$$\frac{dI}{dt} = \frac{\omega^4}{12\pi\epsilon_0 c^3} \mathbf{P}^2 .$$

On remarque l'analogie entre le résultat classique et quantique si l'on fait la substitution :

	Classique		Quantique
Fréquence	ω	$\rightarrow$	$\omega_{if} = (E_i - E_f)/\hbar$
Amplitude	P	$\rightarrow$	$2 \langle i \hat{\mathbf{D}} f\rangle $

Cette substitution a été faite par Heisenberg dans une intuition remarquable dès 1925. Elle a constitué le fondement de sa mécanique des matrices.

Durée de vie d'un niveau atomique ; ordres de grandeur. Considérons une assemblée de N_0 atomes tous dans l'état initial $|i\rangle$ à l'instant $t = 0$. Puisque la probabilité que l'atome se désexcite dans l'intervalle de temps de largeur dt est proportionnelle à dt , le nombre d'atomes $N(t)$ se trouvant encore dans l'état $|i\rangle$ à l'instant t suit une loi exponentielle :

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\tau} = \frac{d\mathcal{P}_{i \rightarrow f}}{dt} .$$

La quantité τ est appelée durée de vie du niveau $|i\rangle$.

Pour un atome monovalent, on sait que la taille a d'une orbite électronique externe est de l'ordre de $\hbar^2/me^2 \simeq e^2/\hbar\omega$, soit :

$$\frac{1}{\tau} \sim \frac{\omega_{if}^3}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} q^2 a^2 \sim \omega_{if} \alpha^3 \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137} . \quad (17.25)$$

Pour un rayonnement optique, l'ordre de grandeur de la durée de vie τ des niveaux atomiques varie typiquement de 10^{-7} à 10^{-9} s. Ce temps est beaucoup plus long qu'une période de Bohr $2\pi/\omega_{if}$, en raison de la petitesse du coefficient α^3 figurant dans (17.25).

2.6 Contrôle du mouvement atomique par la lumière

Dans ce qui précède, nous avons supposé l'atome immobile en un point $\mathbf{R}_0$. Si l'atome a une vitesse $\mathbf{v}$, le traitement ci-dessus doit être modifié en raison de l'effet Doppler. La pulsation apparente de l'onde lumineuse devient $\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}$, ce qui déplace la résonance. Pour une vitesse atomique typique à température ambiante (500 m/s) et pour une longueur d'onde visible (0,5 μm), ce déplacement est de 1 GHz.

Nous avons également négligé dans ce qui précède le recul de l'atome. Même si l'atome éclairé par l'onde plane progressive est initialement au repos, le fait d'absorber et d'émettre de la lumière va le mettre en mouvement ; cet effet est appelé *pression de radiation*. On peut estimer de façon simple la force correspondante. Lors de chaque absorption, l'atome gagne l'impulsion $\hbar\mathbf{k}$; lors de la retombée par émission stimulée, il « rend » cette impulsion à l'onde. En revanche, lors d'une émission spontanée, le changement moyen d'impulsion de l'atome est nul, car l'émission spontanée se fait avec la même probabilité dans deux directions opposées. Chaque cycle *absorption-émission spontanée* correspond donc une variation de vitesse de l'atome de $\hbar\mathbf{k}/m$. Cette *vitesse de recul* vaut $\sim 3 \text{ cm/s}$ pour l'atome de sodium éclairé sur sa raie de résonance $\lambda = 0,59 \mu\text{m}$.

Si l'onde lumineuse est suffisamment intense, on montre qu'il est possible de répéter ces cycles avec un taux égal à $1/(2\tau)$, soit un cycle toutes les deux durées de vie τ de l'état excité. L'accélération correspondante pour l'atome de sodium ($\tau = 16 \text{ ns}$) est alors de $\hbar k/(2m\tau) \sim 10^6 \text{ m s}^{-2}$, soit 10^5 fois l'accélération de la pesanteur. Cette force de pression de radiation permet de défléchir des jets atomiques de vitesse initiale $\sim 500 \text{ m/s}$, et même de les arrêter sur des distances de l'ordre du mètre.

Si l'onde lumineuse qui éclaire l'atome a une structure plus complexe qu'une onde plane progressive, d'autres forces s'exercent sur l'atome. Supposons par exemple que l'atome soit placé dans une onde lumineuse présentant un gradient d'intensité. La fréquence de la lumière $\omega/2\pi$ est supposée proche de (mais non égale à) la fréquence de Bohr $\omega_0/2\pi$ de l'atome pour sa transition de résonance, qui connecte l'état fondamental au premier niveau excité. On peut montrer que l'onde lumineuse exerce sur l'atome une *force dipolaire* qui, pour $aq\mathcal{E}_0 \ll \hbar|\omega - \omega_0|$ (a étant une taille atomique typique), dérive du potentiel :

$$U(\mathbf{R}) = \frac{q^2 \mathcal{E}_0^2(\mathbf{R})}{4\hbar(\omega - \omega_0)} |\langle 2|\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\epsilon}|1 \rangle|^2 .$$

On rapprochera ce potentiel de celui trouvé au chapitre 6, agissant sur les molécules d'ammoniac placées dans un gradient de champ électrique *statique*. Selon le signe du désaccord entre la fréquence de l'onde lumineuse et la fréquence de Bohr de l'atome, l'atome est attiré par les régions de haute intensité lumineuse ($\omega < \omega_0$) ou repoussé par ces régions ($\omega > \omega_0$). Il est ainsi possible de confiner des atomes dans le vide, au voisinage du foyer d'une onde lumineuse intense (voir figure 17.2a). En utilisant une onde stationnaire, on

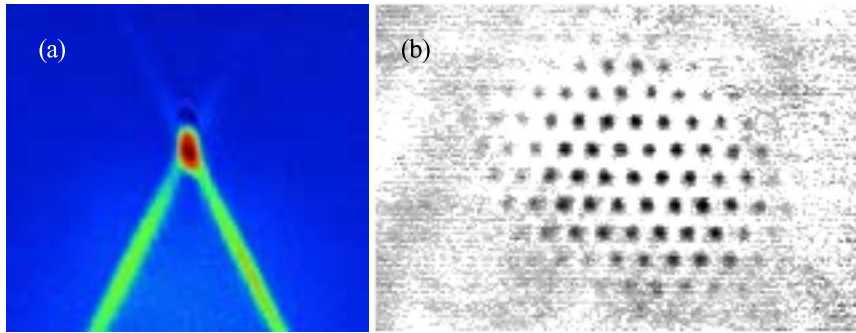


FIG. 17.2: Atomes de césium confinés (a) à l'intersection de deux ondes laser focalisées (dimension de la tache focale $\sim 80 \mu\text{m}$) ; (b) dans le réseau hexagonal formé par la figure d'interférence de 3 faisceaux laser (distance entre sites adjacents $\sim 28 \mu\text{m}$). La température des atomes piégés est de 30 microKelvins. (Photo a : Hélène Perrin et Christophe Salomon. Photo b : D. Boiron *et al*, Phys. Rev. A **57**, R4106 (1998)).

peut également arranger régulièrement les atomes dans l'espace en les piégeant aux nœuds ou aux ventres de l'onde (figure 17.2b).

La dépendance en vitesse des forces lumineuses, provenant par exemple de l'effet Doppler, offre également la possibilité de refroidir les gaz d'atomes. On réalise pour cela des configurations de champ électromagnétique dans lesquelles la force créée par la lumière est toujours opposée à la direction de la vitesse atomique, ce qui provoque l'amortissement du mouvement de l'atome. Ces *mélasses optiques* permettent d'atteindre des températures extrêmement basses, de l'ordre du microKelvin. La manipulation et le refroidissement d'atomes par la lumière ont connus ces dernières années de nombreuses applications : métrologie (amélioration des horloges atomiques), optique et interférométrie atomique, physique des collisions, et physique statistique, avec l'observation de la condensation de Bose-Einstein d'un échantillon gazeux.

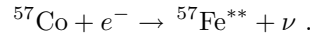
3 Désintégration d'un système

Après avoir étudié le couplage résonnant ou quasi-résonnant entre deux niveaux, nous abordons une autre classe de problèmes dans lesquels un état initial est couplé à un continuum d'états finals, c'est-à-dire une assemblée de niveaux extrêmement proches les uns des autres. Ce problème est central en physique des collisions ou encore pour décrire la désintégration d'un système.

3.1 La radioactivité du ^{57}Fe

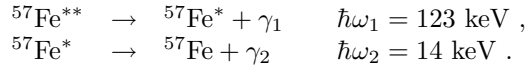
Pour poser de manière concrète la problématique de cette section, considérons la radioactivité des noyaux. Commençons avec le cobalt 57. Si le noyau

de ^{57}Co isolé est stable, l'atome ne l'est pas. Un proton nucléaire peut en effet absorber un électron de la couche K, la couche la plus interne, pour donner lieu à une réaction β inverse :



L'atome ^{57}Co a une durée de vie moyenne de 270 jours.

Le noyau de fer excité $^{57}\text{Fe}^{**}$ produit dans cette réaction émet avec une vie moyenne très courte un premier photon γ_1 , d'énergie 123 keV, laissant le noyau dans un état excité $^{57}\text{Fe}^*$. Puis le $^{57}\text{Fe}^*$ émet un second photon γ_2 , d'énergie 14 keV, avec une durée de vie $\tau_2 \simeq 1,4 \cdot 10^{-7}$ s, laissant le noyau dans son état fondamental ^{57}Fe :



Il est possible de mesurer pour chaque désintégration l'intervalle de temps qui sépare l'émission du photon γ_1 et l'émission du photon γ_2 .

Prenons par convention $t_0 = 0$ pour l'instant de la détection de γ_1 . Nous cherchons à calculer la probabilité $P(t)$ pour que le noyau soit retombé dans son état fondamental à l'instant t . Expérimentalement, la réponse à ce problème est bien connue ; la désintégration $^{57}\text{Fe}^* \rightarrow ^{57}\text{Fe} + \gamma$ est régie, comme toute désintégration, par la loi exponentielle $P(t) = 1 - e^{-t/\tau}$, avec, dans le cas présent, $\tau \simeq 1,4 \cdot 10^{-7}$ s. Pour un temps court $t \ll \tau$, la probabilité que le système se soit désintégré est proportionnelle au temps t :

$$t \ll \tau \quad \rightarrow \quad P(t) \simeq \frac{t}{\tau} . \quad (17.26)$$

L'espace des états du problème. Pour cet exemple, nous devons considérer l'espace de Hilbert qui décrit l'état du noyau de fer, accompagné d'un certain nombre de photons. Cette situation est différente de celles que nous avons rencontrées jusqu'à maintenant. Elle nécessite en principe le formalisme de la théorie quantique des champs. Ici, nous supposons seulement que les éléments de matrice entre les états pertinents existent, mais nous ne cherchons pas à les calculer explicitement.

Deux types d'états vont nous intéresser ici :

- L'état initial $|i\rangle \equiv |\text{Fe}^*\rangle$ préparé à l'instant $t = 0$ en l'absence de photons (le photon γ_1 qui signe la préparation de Fe^* est absorbé par le détecteur à $t = 0$).
- Les états finals possibles $|f\rangle \equiv |\text{Fe} + \gamma, E_f\rangle$, représentant le noyau de fer dans son état fondamental accompagné d'un photon. E_f représente la somme de l'énergie du photon γ et de l'énergie du noyau de fer dans son état fondamental. En toute rigueur, il faut aussi spécifier la direction de propagation du γ et sa polarisation pour que $|f\rangle$ soit complètement défini.

Les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont états propres de l'hamiltonien $\hat{H}_0$ décrivant les forces nucléaires d'une part et la dynamique libre des photons d'autre part. En revanche, ils ne sont pas états propres du couplage $\hat{H}_1$ entre le noyau et le champ électromagnétique. En particulier, le noyau préparé dans l'état $|i\rangle$ ne va pas rester dans cet état indéfiniment. Notre but est de calculer l'évolution du système en supposant connus les éléments de matrice $\langle f|\hat{H}_1|i\rangle$.

Densité d'états finals. Négligeons pour simplifier le recul du noyau. L'énergie du ^{57}Fe est fixée. En revanche, le photon peut être dans toute une série d'états d'énergie, série discrète si nous supposons le système contenu dans une enceinte de volume fini. Considérons une certaine bande d'énergie dE . Il y a dans cette bande d'énergie un nombre dN d'états de photons. Comme au chapitre 4, § 4.2, nous définissons la *densité d'états* $\rho(E)$:

$$\rho(E) = \frac{dN}{dE} .$$

Cela permet de remplacer les sommes discrètes sur les états finals qui vont intervenir dans la suite par des intégrales, plus simples à calculer :

$$\sum_f \longrightarrow \int \rho(E_f) dE_f .$$

Bien que nous n'ayons défini précisément la relation entre photons et champ électromagnétique, il suffit pour notre problème de savoir que les photons sont des particules de masse nulle. La densité d'états correspondante peut alors se calculer aisément. On utilise le fait que des photons d'impulsion $\mathbf{p}$ ont une énergie $E = c|\mathbf{p}|$. Comme pour les particules non relativistes que nous avons étudiées au chapitre 4, les impulsions possibles d'un photon sont quantifiées si on suppose que l'expérience se passe dans une boîte cubique de taille L (arbitrairement grande), avec des conditions aux limites périodiques :

$$\mathbf{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} \mathbf{n} \quad , \quad \mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3) \quad n_1, n_2, n_3 \text{ entiers} . \quad (17.27)$$

En combinant la relation $E = cp$ et (17.27), nous obtenons :

$$\rho(E) = \frac{L^3}{2\pi^2\hbar^3} \frac{E^2}{c^3} ,$$

à comparer avec la relation (4.52), obtenue au chapitre 4 pour des particules massives non relativistes. Il faudra bien sûr vérifier à la fin des calculs que les prédictions pour des quantités physiquement mesurables ne dépendent pas du volume L^3 de la boîte fictive que nous avons introduite. Dans le cas qui nous intéresse, c'est une conséquence de l'expression de l'élément de matrice $\langle f|\hat{H}_1|i\rangle$, qui varie comme $L^{-3/2}$.

3.2 La règle d'or de Fermi

Revenons à notre problème de désintégration. Le $^{57}\text{Fe}^*$ peut se désintégrer en un ensemble continu d'états $\text{Fe} + \gamma$. Ce qui nous intéresse n'est pas la probabilité qu'il se désintègre dans un état particulier, mais la probabilité qu'il se désintègre vers un certain domaine $\mathcal{D}_f$ d'états finals, caractérisés par leur direction Ω (à l'intérieur d'un petit angle solide $d^2\Omega$). Il faut donc sommer la formule donnant $P_{i \rightarrow f}$ (17.15) sur tous les états finals possibles de $\mathcal{D}_f$:

$$\begin{aligned} d^2\mathcal{P}_{i \rightarrow \mathcal{D}_f}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{f \in \mathcal{D}_f} |\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 y(\omega_{fi}, t) \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{\mathcal{D}_f} |\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 y(\omega_{fi}, t) \rho(E_f) dE_f \frac{d^2\Omega}{4\pi} \quad (17.28) \end{aligned}$$

avec $\hbar\omega_{fi} = E_f - E_i$. Nous utilisons maintenant le fait que, lorsque t augmente, la quantité y considérée comme une fonction de E_f devient de plus en plus piquée au voisinage de $E_f = E_i$. Utilisant (17.16), nous obtenons :

$$\frac{1}{2\pi t} y(\omega_{fi}, t) \approx \delta(\omega_{fi}) = \hbar \delta(E_f - E_i) . \quad (17.29)$$

Nous pouvons donc négliger les variations de $\rho(E)$ et de l'élément de matrice $\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle$ dans l'intégrale sur E_f . Autrement dit, nous sortons l'élément de matrice $\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle$ et la densité d'états ρ de l'intégrale et nous évaluons leur contribution au point central $E_f = E_i$. Grâce à (17.16), cela conduit à :

$$d^2\mathcal{P}_{i \rightarrow \mathcal{D}_f}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f, E_f = E_i | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 \rho(E_i) \frac{d^2\Omega}{4\pi} t . \quad (17.30)$$

On retrouve bien, pour des temps courts, la dépendance linéaire en fonction du temps observée expérimentalement (cf. (17.26)). Supposons pour simplifier que l'élément de matrice $\langle f, E_f = E_i | \hat{H}_1 | i \rangle$ ne dépend pas de la direction Ω du photon émis. En intégrant sur toutes les directions possibles, nous trouvons la durée de vie de l'état $|i\rangle$:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f, E_f = E_i | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 \rho(E_i) . \quad (17.31)$$

La relation fondamentale (17.30) est appelée *règle d'or de Fermi*. L'intervalle de temps t sur lequel elle s'applique est limité par deux contraintes :

- Le temps t doit être suffisamment court pour que $\mathcal{P}_{i \rightarrow \text{tous les } f} \ll 1$:

$$t \ll \tau . \quad (17.32)$$

C'est une condition nécessaire pour la validité de la théorie des perturbations dépendant du temps.

- Le temps t doit être suffisamment long pour que la largeur en fréquence $\sim 1/t$ de la fonction $y(\omega_{if}, t)$ qui intervient dans (17.28) soit beaucoup plus petite que l'échelle typique de variation des deux autres termes, $\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle$ et ρ . Notons κ cette échelle de variation en fréquence, de sorte que la deuxième contrainte s'écrit :

$$t^{-1} \ll \kappa . \quad (17.33)$$

Dans tous les problèmes où la règle d'or de Fermi est utilisée, on doit vérifier qu'il existe un intervalle de temps pour lequel ces deux contraintes peuvent être satisfaites simultanément.

3.3 Ordres de grandeur

Nous avons déjà donné en (17.25) les lois d'échelle pour la durée de vie du niveau d'un niveau atomique excité, qui peut décroître par émission spontanée avec une transition dipolaire électrique. Mis à part des facteurs géométriques, ce taux de décroissance s'écrit :

$$\frac{1}{\tau} \sim \alpha \frac{a_1^2 \omega_{if}^3}{c^2} = \frac{\hbar^3 \omega_{if}^3}{m_e^2 e^2 c^3} , \quad (17.34)$$

où m_e est la masse de l'électron, $a_1 = \hbar^2/m_e e^2$ le rayon de Bohr et $\hbar \omega_{if}$ l'énergie du photon émis.

Nous pouvons discuter la validité de la règle d'or de Fermi sur cet exemple. L'échelle en fréquence κ pour les variations de $\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle$ et ρ est typiquement $\kappa \sim \omega_{if}$. Par conséquent (17.32) et (17.33) peuvent être satisfaites simultanément si :

$$\omega_{if}^{-1} \ll \tau \quad \Rightarrow \quad \frac{\hbar^3 \omega_{if}^3}{m_e^2 e^2 c^3} \ll 1 .$$

Une fréquence de Bohr typique est $E_I/\hbar$, où $E_I = m_e e^4/2\hbar^2$ est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène. La condition de cohérence de notre approche s'écrit donc :

$$\alpha^3 \ll 1 .$$

Puisque $\alpha \simeq 1/137 \ll 1$, cette inégalité est bien vérifiée : la petitesse de la constante de structure fine garantit que le traitement perturbatif de l'effet des interactions électromagnétiques est une bonne approximation.

Quand on passe des systèmes atomiques aux systèmes nucléaires, l'expression $1/\tau \sim \alpha a_1^2 \omega_{if}^3/c^2$ entraîne (i) une réduction des taux de décroissance dipolaires électriques par un facteur 10^{-10} du fait du changement de taille (10^{-15} m au lieu de 10^{-10} m) (ii) une augmentation de ces taux par un facteur 10^{18} du fait du changement d'énergie (1 MeV au lieu de 1 eV).

Nous pouvons donc transposer (17.34) à l'échelle nucléaire en utilisant l'expression $R \sim r_0 A^{1/3}$ pour le rayon d'un noyau, où $r_0 \sim 1,2$ fm et où A est

le nombre de nucléons. Nous obtenons :

$$\frac{1}{\tau} \sim \alpha \frac{r_0^2 A^{2/3} \omega^3}{c^2} . \quad (17.35)$$

On peut vérifier que l'énergie et la durée de vie données pour l'exemple des états excités de ^{57}Fe sont en bon accord avec ces prédictions. En particulier, nous trouvons $\tau_2/\tau_1 \sim (\omega_1/\omega_2)^3 \sim 10^3$. Dans le cas de l'azote 13, il existe un état excité avec $\hbar\omega = 2,38 \text{ MeV}$ et une durée de vie $\tau \sim 10^{-15}\text{s}$. Avec ces paramètres, la formule (17.35) donne $\tau \sim 2 \cdot 10^{-15}\text{s}$, ce qui constitue là aussi un ordre de grandeur tout à fait acceptable.

3.4 Comportement pour des temps longs

Nous venons de trouver la notion de vie moyenne pour des temps courts. Pour des temps plus longs, la méthode des perturbations au premier ordre ne s'applique plus car on n'a plus $\mathcal{P}_{i \rightarrow \text{tous les } f} \ll 1$. On peut cependant retrouver la loi exponentielle par une autre approximation due à Wigner et Weisskopf.

Pour l'illustrer, nous allons considérer le modèle simple suivant. Nous supposons que seuls les éléments de matrice $\langle i|\hat{H}_1|f\rangle$ et $\langle f|\hat{H}_1|i\rangle$ sont non nuls :

$$\langle i|\hat{H}_1|i\rangle = \langle f|\hat{H}_1|f\rangle = 0 .$$

L'état initial est $|\psi(0)\rangle = |i\rangle$. Compte tenu de la forme du couplage, l'état du système à un instant ultérieur t s'écrit :

$$|\psi(t)\rangle = \gamma_i(t) e^{-iE_i t/\hbar} |i\rangle + \int \gamma(f,t) e^{-iE_f t/\hbar} |f\rangle \rho(E_f) dE_f . \quad (17.36)$$

Nous supposons pour simplifier les notations que l'énergie est le seul nombre quantique caractérisant les états finals. En posant $H(f) \equiv \langle i|\hat{H}_1|f\rangle$ ($H(f)$ est simplement fonction de E_f), l'équation de Schrödinger entraîne :

$$i\hbar\dot{\gamma}_i(t) = \int e^{i(E_i - E_f)t/\hbar} H(f) \gamma(f,t) \rho(E_f) dE_f \quad (17.37)$$

$$i\hbar\dot{\gamma}(f,t) = e^{i(E_f - E_i)t/\hbar} H^*(f) \gamma_i(t) , \quad (17.38)$$

avec les conditions initiales $\gamma_i(0) = 1$, $\gamma(f,0) = 0$.

Nous intégrons formellement (17.38) :

$$\gamma(f,t) = \frac{H^*(f)}{i\hbar} \int_0^t e^{i(E_f - E_i)t'/\hbar} \gamma_i(t') dt' , \quad (17.39)$$

et nous insérons le résultat dans (17.37). Nous obtenons alors l'équation intégrale-différentielle :

$$\dot{\gamma}_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int dE_f \rho(E_f) \int_0^t e^{i(E_i - E_f)(t-t')/\hbar} |H(f)|^2 \gamma_i(t') dt' , \quad (17.40)$$

qui peut être réécrite :

$$\dot{\gamma}_i(t) = - \int_0^t \mathcal{N}(t'') \gamma_i(t - t'') dt''$$

avec :

$$\mathcal{N}(t'') = \frac{1}{\hbar^2} \int e^{i(E_i - E_f)t''/\hbar} |H(f)|^2 \rho(E_f) dE_f .$$

La fonction $\mathcal{N}(t'')$, transformée de Fourier d'une fonction de l'énergie dont la largeur est importante (par définition même d'un continuum), n'est non nulle que si t'' est assez proche de 0. Notons $t'' = \tau_c$ le temps caractéristique à partir duquel l'intégrand oscille rapidement et s'annule. Nous faisons l'approximation (à justifier *a posteriori* dans chaque cas) que $\gamma_i(t - t'')$ varie peu sur l'intervalle de temps τ_c . Nous pouvons donc remplacer $\gamma_i(t - t'')$ par $\gamma_i(t)$ dans le membre de droite de l'équation intégral-différentielle et il vient :

$$\dot{\gamma}_i(t) = -\gamma_i(t) \int_0^t \mathcal{N}(t'') dt'' .$$

Pour des temps t grands devant τ_c , la borne supérieure de l'intégrale peut être étendue à l'infini.

Nous utilisons finalement la relation de la théorie des distributions :

$$\int_0^{+\infty} e^{i(\omega - \omega_0)t''} dt'' = \pi \delta(\omega - \omega_0) + i\mathcal{PP} \left(\frac{1}{\omega - \omega_0} \right) ,$$

où $\mathcal{PP}$ désigne l'intégration en *partie principale*, et nous obtenons :

$$\dot{\gamma}_i(t) = - \left(\frac{1}{2\tau} + i\delta\omega_i \right) \gamma_i(t)$$

avec :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |H(f)|^2 \rho(E_i) \quad \text{et} \quad \delta\omega_i = \mathcal{PP} \left(\int \frac{|H(f)|^2}{E_i - E_f} \rho(E_f) dE_f \right) . \quad (17.41)$$

L'équation différentielle donnant l'évolution de $\gamma_i(t)$ s'intègre immédiatement pour donner la probabilité que le système se soit désintégré à l'instant t :

$$P(t) = 1 - |\gamma_i(t)|^2 = 1 - e^{-t/\tau} , \quad (17.42)$$

c'est-à-dire la loi exponentielle. On vérifie que la durée de vie τ trouvée en (17.41) coïncide bien avec la valeur (17.31) calculée précédemment par la méthode des perturbations.

La quantité $\hbar\delta\omega_i$ correspond à un déplacement de l'énergie de l'état excité du fait du couplage entre le noyau et le champ électromagnétique. Ce déplacement est égal à celui calculé au second ordre de la théorie des perturbations stationnaires. Remarquons que le déplacement est nul au premier

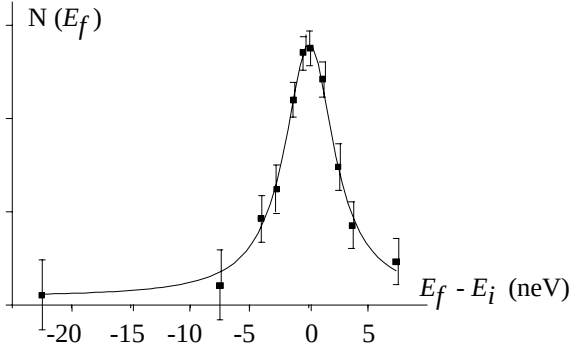


FIG. 17.3: Distribution en énergie du photon γ_2 émis lors de la désintégration de $^{57}\text{Fe}^*$.

ordre, en raison de notre hypothèse sur les éléments diagonaux de $\hat{H}_1$. Pour les niveaux atomiques, ce déplacement est appelé *déplacement de Lamb* (cf. chapitre 13, §2).

Nous pouvons maintenant reporter le résultat trouvé pour $\gamma_i(t)$ dans l'équation (17.39) donnant $\gamma(f, t)$. Nous en déduisons la distribution en énergie des états finals :

$$p(E_f) = |\gamma(f, t = \infty)|^2 = |H(f)|^2 \frac{1}{(E_f - \bar{E}_i)^2 + \Gamma^2/4} \quad (17.43)$$

où nous avons posé $\bar{E}_i = E_i + \hbar\delta\omega_i$ et $\Gamma = \hbar/\tau$. Si nous supposons que $|H(E_f)|^2$ varie lentement, cette probabilité a une distribution lorentzienne, centrée en $\bar{E}_i$, avec une largeur totale à mi-hauteur $\Gamma = \hbar/\tau$, représentée sur la figure 17.3. Autrement dit, l'énergie des états finals est en moyenne $\bar{E}_i$, avec une dispersion :

$$\Delta E = \Gamma/2 = \hbar/2\tau. \quad (17.44)$$

Cette dispersion en énergie des états finals est caractéristique de tout système instable : désintégration β des noyaux, transitions atomiques, etc. Elle provient, comme nous l'avons dit plus haut, de ce que l'état initial, état propre de l'hamiltonien en l'absence d'interaction, n'est pas état propre de l'hamiltonien total. Il n'a donc pas une énergie bien définie.

4 Relation d'incertitude temps-énergie

Un des grands sujets de controverse des années 1930 est la relation d'incertitude temps-énergie :

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar/2. \quad (17.45)$$

Si cette relation est généralement acceptée, son interprétation varie considérablement suivant les auteurs. En effet, elle se différencie des relations d'incertitude que nous avons vues au chapitre 7. La relation $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$, par exemple, se déduit directement des postulats et de la relation de commutation des opérateurs $\hat{x}$ et $\hat{p}$; c'est donc une propriété *intrinsèque* de tout système.

En revanche, dans l'équation de Schrödinger, le temps n'est pas un opérateur mais un paramètre qui a une valeur bien définie dans les équations : bien qu'on puisse le mesurer, ce n'est pas une *observable*.

Il n'est pas question ici de passer en revue l'ensemble des interprétations possibles de cette relation, ni de prendre parti¹. Nous allons simplement faire une série de remarques qui pourront servir de point de départ à une réflexion plus poussée.

4.1 Systèmes isolés et interprétation intrinsèque

Rappelons quelques résultats présentés au cours des premiers chapitres pour les systèmes dont l'hamiltonien est indépendant du temps.

Etats stationnaires. Ce sont les états propres de l'énergie, dont l'évolution se ramène à un simple facteur de phase global : $|\psi(t)\rangle = e^{-iEt/\hbar}|\psi(0)\rangle$. Si le système est préparé dans un tel état, la valeur moyenne $\langle a \rangle$ de toute observable $\hat{A}$ ne change pas au cours du temps. Cela est en accord avec la relation (17.45) : *Un système isolé dont l'énergie est bien définie ($\Delta E = 0$) n'évolue pas de $t = -\infty$ à $t = +\infty$.*

Evolution d'un système. L'état $|\psi(t)\rangle$ d'un système peut être une superposition de deux ou plusieurs états propres de l'énergie. Au chapitre 2 par exemple, nous avons présenté un paquet d'ondes comme une somme infinie d'états stationnaires. Ce système n'a pas une énergie bien définie et la valeur moyenne des observables évolue au cours du temps, sauf si on s'intéresse à une quantité conservée.

Considérons de façon générale une grandeur A associée, comme la position de l'aiguille d'une montre. A cette grandeur correspond à chaque instant une valeur moyenne $\langle a \rangle_t$, et un écart quadratique Δa . Soit $v = d\langle a \rangle_t/dt$ la vitesse d'évolution de $\langle a \rangle_t$; le temps caractéristique τ de passage du « paquet d'ondes » en un certain point, par exemple $a = 0$, est $\tau = \Delta a/|v|$. Nous avons démontré au chapitre 7 les propriétés suivantes :

- Δa est relié à l'écart sur l'énergie ΔE par :

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

où $|\psi\rangle$ est l'état du système à l'instant t ,

- v est donnée par :

$$v = \frac{d\langle a \rangle_t}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi \rangle .$$

En combinant ces deux relations, nous trouvons :

$$\tau \Delta E = \frac{\Delta a}{|v|} \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} .$$

¹On pourra par exemple se reporter à l'article de Aharonov et Bohm, Phys. Rev. **122**, 1649 (1961).

Nous retrouvons une relation semblable à (17.45), qui apparaît ici comme une propriété *intrinsèque* du système quantique : plus l'écart ΔE sur l'énergie est grand, plus le *temps caractéristique d'évolution de toute grandeur* peut être court. Cette formulation est due à Mandelstamm et Tamm.

Désintégration d'un système instable. Nous avons vu au § 3.4 ci-dessus que lorsqu'un système est *instable* et se désintègre, son énergie n'est pas bien définie. La distribution en énergie des produits de désintégration est piquée à une certaine valeur avec une incertitude reliée à la *durée de vie* τ par $\Delta E = \hbar/(2\tau)$. Ceci est également de la forme (17.45) et c'est encore une propriété intrinsèque du système.

4.2 Interprétation de Landau et Peierls

Cette interprétation² s'obtient en se posant le problème de la mesure de l'énergie E d'un système. Pour effectuer cette mesure, on couple pendant une durée T le système d'hamiltonien $\hat{H}_s$ à un détecteur d'hamiltonien $\hat{H}_d$, initialement dans un état d'énergie connue ϵ_d . A l'issue du couplage, l'état de l'ensemble *système + détecteur* est une superposition d'états propres de $\hat{H}_s + \hat{H}_d$ avec une énergie $E' + \epsilon'_d$ voisine de $E + \epsilon_d$ à $\hbar/T$ près :

$$|E' + \epsilon'_d - E - \epsilon_d| \sim \frac{\hbar}{T} .$$

Cela provient de la forme de la fonction $y(\omega = E/\hbar, t)$ introduite en § 1.5. Supposons que l'on connaisse avec une très bonne précision les énergies initiales et finales du détecteur ϵ_d et ϵ'_d . On en déduit l'incertitude sur $E' - E$: $\Delta(E' - E) \simeq \hbar/T$. Autrement dit, même si le système est avant l'interaction dans un état d'énergie bien définie, l'observateur n'a accès à cette énergie qu'à $\hbar/T$ près.

4.3 La controverse Einstein - Bohr

En 1930, Einstein présenta l'argument suivant. Une horloge est placée dans une boîte, suspendue à un dynamomètre. Elle est réglée pour ouvrir un diaphragme à un instant t_1 et le refermer à un instant $t_2 = t_1 + T$, la durée T étant déterminée avec une très bonne précision. Un rayonnement s'échappe du diaphragme ouvert et on mesure l'énergie correspondante E en pesant la boîte avant et après l'expérience ($E = \delta m c^2$). Peut-on mettre ainsi en échec la relation $\Delta E T \geq \hbar/2$? Bohr réfuta cet argument de la manière suivante :

1) La position de la boîte contenant l'horloge est définie avec une incertitude quantique Δz . L'horloge étant placée dans un champ de gravitation, sa marche dépend du potentiel de gravitation et il y a, d'après la *relativité générale*, une incertitude

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{g \Delta z}{c^2}$$

²Voir par exemple L. Landau and E. Lifshitz, *Mécanique quantique* (Editions Mir, Moscou).

sur la durée d'ouverture du diaphragme.

2) A l'instant t_2 , la détermination de la diminution du poids de la boîte $\delta m g = E g / c^2$ se fait en mesurant l'impulsion acquise par cette boîte pendant cette durée T :

$$p_z = \delta m g T = \frac{E g}{c^2} T .$$

Nous supposons ici que T est plus court que la période d'oscillation du dynamomètre ; on pourra s'entraîner à faire le raisonnement dans le cas inverse. Du fait de l'incertitude quantique Δp_z sur l'impulsion initiale de la boîte, la précision sur la mesure de l'énergie est :

$$\Delta E = \frac{c^2}{g T} \Delta p_z .$$

La combinaison de ces deux équations, jointe à l'inégalité de Heisenberg traditionnelle $\Delta z \Delta p_z \geq \hbar/2$ pour la position et l'impulsion initiales de la boîte, redonne bien l'inégalité cherchée. L'histoire raconte que Bohr, à qui il avait fallu une nuit entière pour dénouer le problème, n'était pas peu fier d'avoir utilisé les arguments de la relativité générale d'Einstein pour réfuter le contre-exemple de celui-ci.

Pour en savoir plus

- Sur la manipulation d'atomes par laser, on pourra consulter : C. Cohen-Tannoudji et W.D. Phillips, *New mechanisms for laser cooling*, Physics Today, p. 33, octobre 1990 ; S. Chu, *Le piégeage optique de particules neutres*, Pour la Science, avril 1992 ; A. Aspect et J. Dalibard, *Le refroidissement des atomes par laser*, La Recherche, janvier 1994.
- Sur la description générale du couplage entre atomes et rayonnement, voir par exemple C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, et G. Grynberg, *Processus d'interaction entre photons et atomes* (InterEditions, Paris, 1988).

Exercices

1. Excitation d'un atome en raie large. On considère n atomes à deux niveaux, soumis au champ électrique $\mathbf{E}(t) = E_0 \mathbf{e}_z f(t) \cos \omega t$, où $f(t)$ est une « courbe en cloche » nulle en dehors de l'intervalle $[-\tau, \tau]$. Le couplage est du type dipolaire électrique. Le niveau fondamental est noté a et le niveau excité b . On pose par convention $E_a = 0$ et $E_b = \hbar \omega_0$. On suppose (i) que l'échelle de variation temporelle de $f(t)$ est très grande devant la période $2\pi/\omega$ et (ii) que la pulsation excitatrice ω est proche de la pulsation de Bohr ω_0 ; on négligera en particulier la contribution des termes non résonnants.

- a. Calculer perturbativement le nombre moyen n_b d'atomes excités à l'instant τ . On posera $\hbar \Omega_1 = -d E_0$ avec $d = \langle b | \mathbf{D} \cdot \mathbf{e}_z | a \rangle$ (Ω_1 est supposé réel), et on introduira la transformée de Fourier $g(\Omega)$ de $f(t)$.

b. Le champ électrique est composé d'une succession de trains d'ondes :

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \mathbf{e}_z \sum_{p=1}^{\infty} f(t - t_p) \cos(\omega(t - t_p)) \quad \text{avec } t_1 < t_2 < \dots$$

On considère un temps T tel que $t_\ell + \tau < T < t_{\ell+1} - \tau$. Calculer $n_b(T)$.

- c. On suppose que les paquets d'ondes successifs arrivent sur les atomes de manière aléatoire avec en moyenne γ paquets d'onde par unité de temps. On note $\bar{n}_b(T)$ la moyenne statistique de $n_b(T)$; calculer $\bar{n}_b(T)$ pour $\gamma T \gg 1$. Montrer que l'on peut définir une probabilité de transition par unité de temps de a vers b que l'on notera $\Gamma_{a \rightarrow b}$.
- d. On pose $w(\omega + \Omega) = (\epsilon_0 c/2) E_0^2 \gamma |g(\Omega)|^2$ et on note Φ le flux d'énergie incident. Relier w et Φ . Exprimer $\Gamma_{a \rightarrow b}$ en fonction de $w(\omega_0)$.
- e. On suppose maintenant que tous les atomes sont initialement dans l'état b . Comment se transpose le raisonnement précédent ?
- f. Ecrire les équations d'évolution des populations moyennes $n_a(t)$ et $n_b(t)$ dans le cadre de cette théorie. Quel est l'état stationnaire ?

2. Atomes en équilibre avec le rayonnement du corps noir. On reprend le modèle d'excitation en raie large de l'exercice précédent et on suppose que l'assemblée d'atomes est plongée dans le rayonnement d'un corps noir de température T pour lequel on rappelle que :

$$w(\omega) = \mu \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1},$$

où μ ne dépend que des constantes fondamentales. Que faut-il ajouter au modèle précédent pour assurer la cohérence de la physique statistique (Einstein, 1917) ?

3. Méthode des franges de Ramsey. Un neutron, particule de spin $1/2$, se propage le long de l'axe z . On note $|\pm\rangle$ les états propres de l'opérateur $\hat{S}_z$, projection du spin du neutron $\hat{\mathbf{S}}$ sur l'axe z . Ce neutron, initialement préparé dans l'état $|+\rangle$, traverse successivement deux cavités radiofréquence de longueur L , séparées par une distance $D \gg L$ (figure 17.4), dans lesquelles règne un champ tournant :

$$\mathbf{B}_1 = B_1(\cos \omega t \mathbf{u}_x + \sin \omega t \mathbf{u}_y).$$

L'ensemble de l'expérience est plongée dans un champ magnétique constant $\mathbf{B}_0$ parallèle à l'axe z . Le mouvement du neutron est supposé rectiligne uniforme de vitesse v et il est traité classiquement. On ne s'intéresse ici qu'à l'évolution quantique de l'état du spin. L'opérateur moment magnétique du neutron est noté $\hat{\boldsymbol{\mu}} = \gamma \hat{\mathbf{S}}$ et on pose $\omega_0 = -\gamma B_0$ et $\omega_1 = -\gamma B_1$.

Evaluer à l'ordre 1 en B_1 l'amplitude de probabilité de trouver le neutron dans l'état de spin $|-\rangle$ en sortie du dispositif. Montrer que la probabilité

de basculement du spin présente une variation rapide avec le désaccord à résonance $\omega - \omega_0$, et que l'on peut ainsi pointer la résonance avec une précision bien meilleure qu'en utilisant une seule des deux cavités.



FIG. 17.4: Dispositif pour l'observation des franges de Ramsey.

4. Amortissement d'un oscillateur quantique. On considère un oscillateur harmonique de pulsation ω (le « système »), caractérisé par les opérateurs création et annihilation $\hat{a}^\dagger$ et $\hat{a}$. Cet oscillateur est couplé à un « bain » d'oscillateurs repérés par un indice λ , chaque oscillateur du bain étant caractérisé par sa fréquence ω_λ et les opérateurs création et annihilation $\hat{b}_\lambda^\dagger$ et $\hat{b}_\lambda$. L'hamiltonien total est :

$$\hat{H} = \hbar\omega \hat{a}^\dagger \hat{a} + \sum_{\lambda} \hbar\omega_{\lambda} \hat{b}_{\lambda}^\dagger \hat{b}_{\lambda} + \sum_{\lambda} g_{\lambda} \left(\hat{a}^\dagger \hat{b}_{\lambda} + \hat{a} \hat{b}_{\lambda}^\dagger \right) ,$$

où les coefficients g_{λ} sont réels. On rappelle que $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = [\hat{b}_{\lambda}, \hat{b}_{\lambda}^\dagger] = 1$. On se place en représentation de Heisenberg (cf. exercice 3 du chapitre 5).

- Ecrire l'équation d'évolution de $\hat{a}(t)$ et de chaque $\hat{b}_{\lambda}(t)$.
- En intégrant formellement l'équation d'évolution de $\hat{b}_{\lambda}(t)$, écrire une équation d'évolution pour $\hat{a}$ faisant intervenir les $\hat{b}_{\lambda}(0)$ et la fonction :

$$\mathcal{N}(t'') = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\lambda} g_{\lambda}^2 e^{i(\omega - \omega_{\lambda})t''} .$$

- Le bain d'oscillateurs est supposé initialement dans son état fondamental. En utilisant pour la fonction $\mathcal{N}(t'')$ une approximation semblable à celle présentée dans ce chapitre, en déduire l'évolution de la valeur moyenne de $\hat{a}(t)$ et $\hat{a}^\dagger(t)$, pour un état initial quelconque de l'oscillateur système.

Chapitre 18

Processus de collision

*C'est quand on serre une dame de trop près...
qu'elle trouve qu'on va trop loin.*

Alphonse Allais

Les processus de collision jouent un rôle clé pour l'étude des propriétés de la matière. L'expérience de Rutherford, qui démontra l'existence du noyau, avec une charge positive et une taille 10^5 fois plus petite que le rayon atomique, était basée sur la diffusion de particules α par des atomes d'or. La spectroscopie laser moderne, qui fournit des informations sur la structure des atomes et des molécules, peut être vue comme un processus de diffusion de photons. La conductivité électrique des métaux ne peut être comprise de manière quantitative que si on prend en compte la diffusion des électrons de conduction par les défauts du réseau cristallin. Enfin, et ce n'est pas le moindre de ces exemples, la physique des particules est entièrement fondée sur l'analyse de processus de collision. Les très hautes énergies atteintes dans les accélérateurs modernes (de 100 GeV à quelques TeV dans le centre de masse) permettent de sonder la matière sur une échelle de distance extrêmement courte ($\leq 10^{-18}$ m).

Ce chapitre présente une approche élémentaire aux processus de collision ou de diffusion. Nous y introduisons le concept de section efficace, qui joue un rôle central dans la description d'une collision, aussi bien du point de vue classique que quantique. Nous calculons ensuite la section efficace à l'ordre le plus bas vis à vis du potentiel diffusant, et nous obtenons le résultat connu sous le nom d'approximation de Born. Nous utiliserons cette expression pour expliquer comment la diffusion permet de comprendre la structure des systèmes composés comme les atomes ou les noyaux. Dans la dernière partie, nous montrons comment aller au delà de l'approximation de Born et comment obtenir une expression exacte (implicite) de la section efficace de diffusion.

Dans tout ce chapitre, nous étudions la diffusion d'une particule par un potentiel $V(\mathbf{r})$. Ce formalisme permet aussi d'étudier la collision entre deux particules. En effet, comme nous l'avons déjà vu au chapitre 11, § 1, la solution

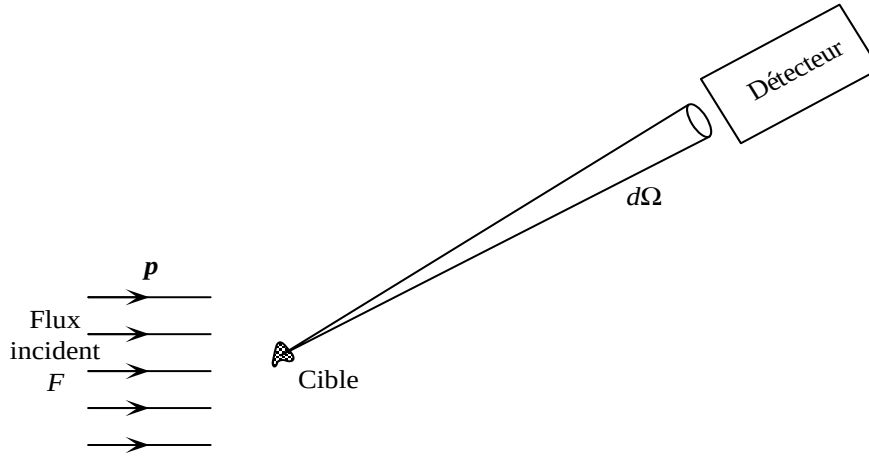


FIG. 18.1: Diffusion de particules par une cible.

du problème à deux corps, dont l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H}_{2\text{corps}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2M_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2M_2} + V(\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2) ,$$

peut se déduire de la solution du problème à un corps dans le potentiel fixe $V(\mathbf{r})$. Le mouvement de la *particule relative*, de coordonnées $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ et de masse $m = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$, est régi par l'hamiltonien :

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) . \quad (18.1)$$

L'étude de la diffusion d'une particule de masse m par le potentiel $V(\mathbf{r})$ détermine donc complètement les propriétés de la collision entre deux particules de masse M_1 et M_2 .

1 Notion de section efficace

Classiquement, l'exploration d'un champ de forces s'effectue en étudiant la famille des trajectoires d'une particule qui s'y trouve soumise. La très faible valeur des distances atomiques ($\approx$ nm) ou nucléaires ($\approx$ fm), et l'effacement même du concept de trajectoire en mécanique quantique, imposent une méthode d'approche différente tant techniquement que conceptuellement.

L'analyse est fondée sur le concept statistique de *section efficace*. Ce concept est utilisé en physique classique et garde sa validité en mécanique quantique. Le principe consiste à bombarder de façon aléatoire une cible par un faisceau monocinétique de particules projectiles, et à analyser la distribution énergétique et angulaire des produits finals (figure 18.1).

1.1 Définition de la section efficace de diffusion

La notion de section efficace est avant tout expérimentale. Des particules incidentes d'impulsion $\mathbf{p}$, dont le flux est F , arrivent sur une cible et sont diffusées. Un détecteur compte les particules finales qui parviennent dans un angle solide $d\Omega$ au voisinage¹ de la direction $\mathbf{\Omega}$. On suppose les particules de la cible suffisamment éloignées les unes des autres pour qu'une particule incidente n'interagisse qu'avec une seule particule cible. Nous négligeons donc les processus de diffusion multiple.

Soit N le nombre de particules de la cible. Le nombre moyen dn de particules détectées par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega$ est proportionnel à N , à F et à $d\Omega$; on note $d\sigma/d\Omega$ le coefficient de proportionnalité :

$$dn = NF \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega . \quad (18.2)$$

La quantité $d\sigma/d\Omega$, qui a la dimension d'une aire, est appelée *section efficace différentielle de diffusion* dans la direction $\mathbf{\Omega}$. Elle est indépendante du flux incident F et du nombre N de diffuseurs dans la cible. Le nombre total n de particules diffusées par unité de temps est $n = NF\sigma$, où σ est la section efficace totale :

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega . \quad (18.3)$$

1.2 Calcul classique

La section efficace se calcule en mécanique classique à partir de la connaissance des trajectoires. Son interprétation physique est alors la suivante. La quantité $(d\sigma/d\Omega) \delta\Omega$ représente l'aire de la surface opaque que l'on devrait placer perpendiculairement au faisceau incident et en amont de la cible pour bloquer toutes les particules diffusées dans la direction $\mathbf{\Omega}$, à $\delta\Omega$ près (figure 18.2).

Soit une particule cible fixe sur laquelle arrive un flux F de particules incidentes d'impulsion $\mathbf{p}$. Pour chacune de ces particules, on peut calculer la trajectoire en fonction du paramètre d'impact b . Nous supposons pour simplifier que le potentiel d'interaction $V(r)$, de portée finie, est à symétrie sphérique et nous noterons θ l'angle de diffusion. L'intégration des équations du mouvement permet de calculer la relation $b(\theta)$ entre b et θ . Les particules diffusées entre θ et $\theta + d\theta$ sont celles dont le paramètre d'impact est compris entre b et $b + db$ (figure 18.2). Le nombre dn de particules passant par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ après diffusion, est égal au nombre de particules initiales traversant la couronne de rayon compris entre b et $b + db$, d'aire $2\pi b db$. Par définition du flux F , on a donc : $dn = 2\pi b db F$, d'où la

¹Dans ce qui suit, l'élément d'angle solide $d\Omega$ sera un infiniment petit du deuxième ordre $\sin \theta d\theta d\varphi$ ou du premier ordre $2\pi \sin \theta d\theta$, selon que l'on a intégré ou non sur l'azimut φ .

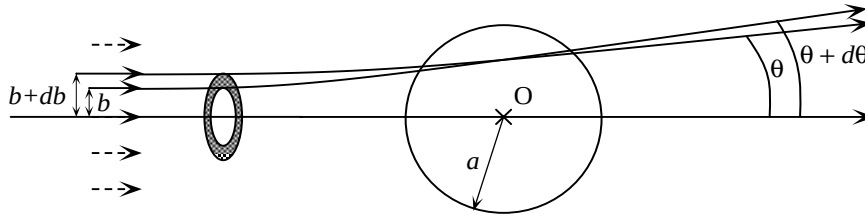


FIG. 18.2: Diffusion classique de particules d'impulsion p par un potentiel à symétrie sphérique centré en O et de portée a . L'aire grisée représente la surface opaque que l'on devrait mettre perpendiculairement au flux incident pour bloquer les particules diffusées avec l'angle θ , dans l'angle solide $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$. Par définition, cette surface est égale à $(d\sigma/d\Omega) d\Omega$, où $d\sigma/d\Omega$ est la section efficace différentielle.

section efficace différentielle :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{b(\theta)}{\sin \theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right|. \quad (18.4)$$

La connaissance de $d\sigma/d\Omega$ donne la relation $b(\theta)$, porteuse d'information sur le potentiel V .

1.3 Exemples

Sphères dures. Soit une particule incidente sur une sphère dure de rayon R . En supposant la particule incidente ponctuelle, on établira sans mal que $db/d\theta = -(R/2) \sin(\theta/2)$. Puisque $b/R = \cos(\theta/2)$, la section efficace est isotrope :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{R^2}{4}.$$

La section efficace totale est $\sigma = \pi R^2$, ce qui est la section efficace géométrique de la sphère. Dans le cas d'une collision de deux sphères dures identiques, la diffusion est isotrope dans le centre de masse et on obtient $\sigma = 4\pi R^2$.

Diffusion coulombienne. Une particule de charge $Z_1 q$ et d'énergie cinétique $E_i = mv^2/2$, diffuse sur un centre fixe de charge $Z_2 q$ situé à l'origine (potentiel $V(r) = Z_1 Z_2 e^2/r$ avec $e^2 = q^2/(4\pi\epsilon_0)$). Dans ce mouvement keplerien hyperbolique, la relation entre le paramètre d'impact b et l'angle de diffusion θ est :

$$b = (Z_1 Z_2 e^2 / 2E_i) \cot(\theta/2).$$

On en déduit la section efficace différentielle :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_i} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}. \quad (18.5)$$

Cette formule, appelée section efficace de Rutherford, joua un rôle central dans la découverte du noyau à l'intérieur de l'atome.

En 1908, Rutherford apprend de son élève et compatriote Marsden que celui-ci et Geiger ont observé que des particules α d'énergie ~ 4 MeV sont parfois déviées à très grand angle par la matière. Rutherford est sidéré : pour lui, c'est aussi paradoxal que de voir une balle de fusil rebondir sur une feuille de papier ! Mais après quelques semaines de réflexion, Rutherford annonce qu'il sait pourquoi les particules de Marsden sont défléchies à grand angle, et qu'il connaît la structure de l'atome ! En effet, affirme Rutherford, si la masse totale de la charge positive est concentrée dans un très petit volume au centre de l'atome, alors la déviation à grand angle est possible. Il calcule la section efficace de particule α sur une charge ponctuelle, qui coïncide parfaitement avec les mesures. Ainsi naît l'idée d'une structure planétaire de l'atome : cœur massif, quasi ponctuel et de charge positive, auquel est lié un cortège électronique .

La section efficace totale en mécanique classique. En mécanique classique, la section efficace totale est finie seulement si le potentiel $V(\mathbf{r})$ est constant pour des distances r à l'origine plus grandes qu'une valeur donnée. Sinon la combinaison de (18.3) et (18.4) conduit à :

$$\sigma \geq 2\pi \int_0^\infty b \, db = \infty ,$$

où nous avons supposé pour simplifier que $V(r)$ est à symétrie sphérique. La signification physique d'une section efficace totale infinie est simple. Si la force $\mathbf{F} = -\nabla V$ n'est pas strictement nulle en dehors d'un certain volume, toutes les particules incidentes seront défléchies, même si le paramètre d'impact b est très grand. Cela est très différent du résultat quantique, où on trouve une section efficace finie même pour des potentiels décroissant comme r^{-n} à l'infini (pourvu que n soit plus grand que 3). En mécanique quantique, il y a une probabilité non nulle pour qu'une particule incidente d'impulsion $\mathbf{p}_i$ bien définie, c'est-à-dire dans l'état $e^{i\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}/\hbar}$, reste dans cet état même si la force est non nulle en tout point de l'espace.

2 Calcul quantique à l'approximation de Born

Le calcul exact de la section efficace de diffusion nécessite la connaissance des états propres de l'hamiltonien (18.1). Cette étape est un travail numérique difficile, sauf dans quelques cas spécifiques pour lesquels la forme analytique de ces états propres est connue. Nous aborderons ce problème dans le paragraphe 4. Ici, nous nous limitons au cas où la probabilité de diffusion est petite, et nous traitons l'effet du potentiel diffusant comme une petite perturbation du mouvement libre de la particule. Nous en déduisons une valeur approchée de la section efficace de collision, valable à l'ordre deux en V : c'est l'approximation de Born, qui est très utile en pratique.

2.1 Etats asymptotiques

Une expérience de diffusion est caractérisée par les hypothèses suivantes :

1. La particule a initialement une impulsion bien définie et se trouve loin du centre diffusant, en dehors de la portée du potentiel d'interaction $V(\mathbf{r})$. La préparation de cette particule est effectuée à un instant initial t_i situé dans le « passé lointain » : $t_i \rightarrow -\infty$.
2. Nous nous intéressons à la distribution finale de l'impulsion de la particule, quand elle est suffisamment éloignée de la zone d'interaction. Cela se produit à un instant t_f dans le « futur lointain » : $t_f \rightarrow +\infty$.

La région d'interaction a des dimensions de l'ordre de l'angström (collisions atomiques) ou du fermi (physique nucléaire), alors que les appareils de mesure ont des dimensions macroscopiques. Dans ces conditions, les états des particules initiales et finales sont des états de particules libres. On appelle ces états des *états asymptotiques*.

Dans les états asymptotiques, la particule a une impulsion bien déterminée. *Stricto sensu*, on sait que de tels états ne sont pas physiques. Un état initial réel est décrit par un paquet d'ondes dont la dispersion en impulsion Δp est petite : $\Delta p/p \ll 1$. Il est possible de considérer un tel paquet d'ondes à l'instant t_i , de calculer son évolution quand il traverse la région où $V(\mathbf{r})$ prend des valeurs non négligeables, puis de déterminer le paquet d'ondes final à l'instant t_f . Dans cette analyse, on déduit la section efficace de diffusion en prenant la limite $\Delta p/p \rightarrow 0$ à la fin du calcul. Cependant, ce formalisme est techniquement lourd, et n'apporte pas d'information physique nouvelle par rapport à la procédure beaucoup plus simple que nous allons suivre maintenant.

Nous supposons que les états initiaux et finals sont des ondes planes normalisées dans une boîte cubique de volume L^3 , et définies avec des conditions aux limites périodiques (cf. chapitre 4, § 4) :

$$|\mathbf{p}\rangle \rightarrow \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{L^3}} \quad \text{avec} \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} = \frac{2\pi\hbar}{L}\mathbf{n} \quad , \quad (18.6)$$

où $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ est un triplet d'entiers positifs, négatifs ou nuls. Nous utiliserons le formalisme développé au chapitre 17 pour calculer, au premier ordre en V , la probabilité de transition de l'état initial $|\mathbf{p}\rangle$ vers un ensemble d'états finals dont l'impulsion $\mathbf{p}'$ se trouve dans l'angle solide $d\Omega$, autour de la direction moyenne $\mathbf{\Omega}$.

2.2 Probabilité de transition

Considérons la diffusion d'une particule sans spin, de masse m , par un potentiel $V(\mathbf{r})$ centré sur l'origine. Dans le langage de la théorie des perturbations dépendant du temps, le terme dominant de l'hamiltonien :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}}) \quad (18.7)$$

est l'énergie cinétique $\hat{H}_0 = \hat{p}^2/2m$ de la particule. Nous allons traiter le potentiel $V(\hat{\mathbf{r}})$ comme une perturbation. Les états asymptotiques (18.6) sont par définition des états propres du terme dominant $\hat{H}_0$.

Nous avons déjà évalué au chapitre 17 la probabilité de transition d'un état initial $|i\rangle$ vers un domaine d'états finals sous l'action d'une petite perturbation. Ici nous avons $|i\rangle = |\mathbf{p}\rangle$, dont l'énergie est $E_i = p^2/2m$, et le domaine d'états finals $\mathcal{D}_f$ est constitué par les états $|\mathbf{p}'\rangle$, d'énergie $E' = p'^2/2m$. La direction $\mathbf{p}'/p'$ se trouve dans un voisinage $d\Omega$ de Ω . La transposition du résultat (17.30) à notre problème donne :

$$d\mathcal{P}_{i \rightarrow \mathcal{D}_f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{p}' | \hat{V} | \mathbf{p} \rangle|^2 \rho(E_i) \frac{d\Omega}{4\pi} t .$$

Dans ce cas, la conservation de l'énergie (17.29) conduit à $|\mathbf{p}'| = |\mathbf{p}|$ et la densité d'états $\rho(E)$ pour une particule non relativiste est donnée par (4.52) : $\rho(E) = mL^3 \sqrt{2mE} / (2\pi^2 \hbar^3)$.

Nous retrouvons ici la variation linéaire de la probabilité de transition avec le temps d'interaction, qui est caractéristique d'un continuum d'états finals. Nous pouvons donc définir un taux de transition $d\Lambda_{i \rightarrow \mathcal{D}_f}$ indépendant de t :

$$d\Lambda_{i \rightarrow \mathcal{D}_f} = \frac{d\mathcal{P}_{i \rightarrow \mathcal{D}_f}}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{p}' | \hat{V} | \mathbf{p} \rangle|^2 \rho(E_i) \frac{d\Omega}{4\pi} . \quad (18.8)$$

Le potentiel $\hat{V}$ joue le rôle de l'hamiltonien de transition $\hat{H}_1$ du chapitre 17. Son élément de matrice entre les états d'impulsion bien définie $|\mathbf{p}\rangle$ et $|\mathbf{p}'\rangle$ est :

$$\langle \mathbf{p}' | V | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{L^3} \int e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \cdot \mathbf{r} / \hbar} V(\mathbf{r}) d^3r = \frac{1}{L^3} \tilde{V}(\mathbf{p} - \mathbf{p}') , \quad (18.9)$$

qui est proportionnel à la transformée de Fourier du potentiel, à la constante multiplicative près $(2\pi\hbar)^{3/2}$:

$$\tilde{V}(\mathbf{q}) = \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} / \hbar} V(\mathbf{r}) d^3r . \quad (18.10)$$

2.3 Section efficace

Par définition, la section efficace $d\sigma$ de diffusion dans l'angle solide $d\Omega$ autour de la valeur Ω vaut :

$$d\sigma = \frac{d\Lambda_{i \rightarrow \mathcal{D}_f}}{F} , \quad (18.11)$$

où le flux F associé à l'état $|\mathbf{p}\rangle$ est relié à la vitesse $v = p/m$ de la particule incidente par :

$$F = \frac{v}{L^3} = \frac{p}{mL^3} . \quad (18.12)$$

En effet, la particule est avec probabilité 1 dans le volume L^3 et la distribution de probabilité associée à l'onde plane $|\mathbf{p}\rangle$ est uniforme (pour des particules de vitesse v et de densité ρ , le flux est $F = \rho v$).

Notons que l'expression exacte du taux de transition (18.8), prenant en compte tous les ordres de la théorie des perturbations, est de la forme :

$$d\Lambda_{i \rightarrow \mathcal{D}_f} = \frac{d\mathcal{P}_{i \rightarrow \mathcal{D}_f}}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{p}' | \hat{T} | \mathbf{p} \rangle|^2 \rho(E_i) \frac{d\Omega}{4\pi} .$$

La quantité $L^3 \langle \mathbf{p}' | \hat{T} | \mathbf{p} \rangle$ est appelée *amplitude de diffusion*. L'opérateur $\hat{T}$ est relié au potentiel $\hat{V}$ par une équation intégrale appelée équation de Lippman-Schwinger, qui se réduit à $\hat{T} = \hat{V}$ dans le cadre de l'approximation de Born.

En utilisant (18.8), (18.10) et (18.12), nous trouvons le résultat suivant :

$$\frac{d\sigma^{\text{Born}}}{d\Omega} = \left(\frac{m |\tilde{V}(\mathbf{p} - \mathbf{p}')|}{2\pi\hbar^2} \right)^2 . \quad (18.13)$$

Ce résultat est indépendant du volume de normalisation L^3 , comme attendu. Grâce à ce résultat, nous voyons qu'en mécanique quantique et à l'approximation de Born, une mesure de la section efficace différentielle donne accès à la transformée de Fourier du potentiel, et permet donc de remonter aux forces elles-mêmes. Ce résultat est à rapprocher de la diffraction : l'amplitude diffractée est la transformée de Fourier du système diffringent. Notons que le module de la transformée de Fourier $|\tilde{V}(\mathbf{q})|$ étant invariant lors d'une translation $V(\mathbf{r}) \rightarrow V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$, la cible n'a pas besoin d'être localisée ; c'est une des raisons qui rendent le concept de section efficace pertinent en mécanique quantique.

2.4 Validité de l'approximation de Born

L'approximation de Born est valable si le développement des états propres de $\hat{H}$ en puissances du potentiel de diffusion V est possible, et s'il converge rapidement. À l'ordre zéro en V , les états propres $\psi(\mathbf{r})$ de $\hat{H}$ pertinents pour notre problème sont les ondes planes :

$$\psi^{(0)}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{L^3}} . \quad (18.14)$$

Anticipant sur les résultats exacts que nous démontrerons en § 4 (cf. équation (18.46)), nous utilisons ici l'expression suivante du terme d'ordre 1 en V dans le développement de $\psi(\mathbf{r})$:

$$\psi^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{i\mathbf{k}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \psi^{(0)}(\mathbf{r}') d^3r' . \quad (18.15)$$

Supposons que la valeur maximale de $|V(\mathbf{r})|$ soit $V_0 > 0$, que la région où $V(\mathbf{r})$ prend une valeur significative soit centrée en $\mathbf{r} = 0$, et qu'elle ait une extension a . Pour des particules lentes telles que $ka \ll 1$, la valeur de $|\psi^{(1)}(\mathbf{r})|$ est petite devant $|\psi^{(0)}(\mathbf{r})|$ en tout point $\mathbf{r}$ (en particulier en $\mathbf{r} = 0$) si on a :

$$\frac{m}{2\pi\hbar^2} (2\pi V_0 a^2) \ll 1 \quad \Rightarrow \quad V_0 \ll \frac{\hbar^2}{ma^2} . \quad (18.16)$$

Pour des particules rapides ($ka \gg 1$) la condition (18.16) peut être affaiblie, puisque le facteur oscillant $e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ réduit la valeur de l'intégrale (18.15). On arrive alors au critère de validité² :

$$V_0 \ll \frac{\hbar^2}{ma^2} ka \quad \text{si} \quad ka \gg 1. \quad (18.17)$$

2.5 Exemple : le potentiel de Yukawa

Une grande classe d'interactions élémentaires sont décrites par la superposition de potentiels de Yukawa, de forme générique :

$$V(r) = g \frac{\hbar c}{r} e^{-r/a}, \quad (18.18)$$

où a est la portée du potentiel et g est une constante de couplage sans dimension. Notons θ l'angle entre $\mathbf{p}$ et $\mathbf{p}'$, de sorte que :

$$|\mathbf{p} - \mathbf{p}'| = 2\hbar k \sin(\theta/2).$$

Nous obtenons :

$$\tilde{V}(\mathbf{p} - \mathbf{p}') = \frac{4\pi g \hbar c a^2}{1 + 4a^2 k^2 \sin^2(\theta/2)}, \quad (18.19)$$

ce qui donne :

$$\frac{d\sigma^{\text{Born}}}{d\Omega} = \left(\frac{2mgca^2}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{(1 + 4a^2 k^2 \sin^2(\theta/2))^2}. \quad (18.20)$$

La section efficace totale est :

$$\sigma^{\text{Born}}(k) = \left(\frac{2mgca}{\hbar} \right)^2 \frac{4\pi a^2}{1 + 4k^2 a^2}. \quad (18.21)$$

La condition de validité de l'approximation de Born est obtenue dans ce cas particulier en prenant $V_0 \sim V(a) \sim g\hbar c/a$ dans (18.16) ou (18.17). Pour des particules de basse énergie, nous obtenons $gm \ll \hbar/(ac)$.

Le potentiel de Yukawa décrit l'interaction entre deux particules par échange d'une particule massive intermédiaire, de masse $M = \hbar/ac$. La condition de validité trouvée ci-dessus peut aussi s'écrire $gm \ll M$: la masse m de la particule diffusée, multipliée par la constante de couplage sans dimension g , doit être beaucoup plus petite que la masse M de la particule échangée.

Dans la limite où la portée a du potentiel de Yukawa tend vers l'infini, nous retrouvons le potentiel coulombien. Prenons $g = Z_1 Z_2 \alpha$, qui correspond à la diffusion coulombienne d'une particule de charge $Z_1 q$, de masse m , et d'impulsion p (électron, muon, particule α) sur une charge fixe $Z_2 q$ (proton,

²Voir par exemple les ouvrages de A. Messiah, et de L. Landau et E. Lifshitz, dont la référence est donnée en fin de chapitre.

noyau). Si nous utilisons (18.19) dans ce cas, nous retrouvons exactement la formule de Rutherford classique (18.5). Ce résultat ne devrait pas être exact, puisqu'il a été obtenu à l'approximation de Born. De manière remarquable, il est possible de calculer³ l'expression exacte des états propres d'énergie positive pour le problème coulombien (comme on a d'ailleurs pu le faire au chapitre 11 pour les états liés, d'énergie négative), et d'en déduire la section efficace. On arrive alors au résultat *a priori* surprenant suivant : pour le problème de Coulomb, la section efficace exacte et celle calculée à l'approximation de Born coïncident, et elles sont toutes deux égales au résultat classique (18.5).

Une des raisons pour cette coïncidence est que le problème de Coulomb non relativiste pour une particule de masse m et d'énergie incidente E_i met en jeu une échelle naturelle de longueur $\mathcal{L} = e^2/E_i$ où les deux constantes $\hbar$ et c sont absentes. Il y a bien sûr une échelle de longueur quantique $\mathcal{L}_Q = \hbar^2/(me^2)$, ce qui permet de fabriquer une constante sans dimension $\mathcal{L}_Q/\mathcal{L} = \hbar^2 E_i/(me^4)$. A partir d'arguments dimensionnels, on s'attend donc à une section efficace quantique de la forme :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 \mathcal{L}}{4} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} F\left(\frac{\hbar^2 E_i}{me^4} \right),$$

où $F(\theta, x)$ est une fonction sans dimension telle que $F(\theta, 0) = 1$. Le point surprenant est de trouver que $F(\theta, x) = 1$ pour tout x , alors qu'on était en droit d'attendre des effets quantiques, c'est-à-dire une dépendance en $\hbar$.

2.6 Portée d'un potentiel en mécanique quantique

Dans tout ce chapitre, la notion de portée du potentiel diffusant joue un rôle essentiel. Supposons que le diffuseur soit centré en $\mathbf{r} = 0$. La portée a est définie comme la distance au centre au delà de laquelle la particule n'est plus sensible de manière appréciable au champ de forces créé par le diffuseur. Pour des sphères dures ou pour le potentiel de Yukawa, cette notion est claire. Pour des potentiels décroissant comme des lois de puissance à l'infini :

$$V(\mathbf{r}) \underset{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty}{\sim} \frac{C_n}{r^n}, \quad (18.22)$$

cette notion est moins évidente, mais encore pertinente comme nous le montrons maintenant.

Remarquons d'abord qu'en physique classique, un potentiel variant comme (18.22) a une portée infinie. Une particule préparée à n'importe quelle distance de l'origine avec une énergie cinétique $E_c \sim C_n/r^n$ sera accélérée de manière significative. Considérons maintenant une particule quantique, préparée dans un paquet d'ondes centré en $\mathbf{r}$, avec une extension Δr . L'hypothèse de localisation en $\mathbf{r}$ entraîne $\Delta r \ll r$, pour que la densité de probabilité soit négligeable en 0. L'inégalité de Heisenberg entraîne que la dispersion Δp de la distribution en impulsion doit être telle que $\Delta r \Delta p \geq \hbar/2$. Par conséquent, l'énergie

³Voir par exemple l'ouvrage de A. Messiah (référence en fin de chapitre).

cinétique E_c de la particule est telle que :

$$E_c \geq \frac{\Delta p^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{8m \Delta r^2} \gg E_c^{\min} = \frac{\hbar^2}{mr^2} .$$

Cela fournit une borne inférieure à l'énergie cinétique d'une particule localisée en $\mathbf{r}$.

Supposons maintenant que l'exposant n donnant la variation du potentiel à l'infini dans (18.22) soit strictement plus grand que 2. Dans ce cas, il y a une distance caractéristique au delà de laquelle l'énergie cinétique de la particule est nécessairement beaucoup plus grande que son énergie potentielle. Cette distance caractéristique est telle que la borne inférieure sur l'énergie cinétique $E_c^{\min}$ est égale à $|V(\mathbf{r})|$:

$$a = (m |C_n| / \hbar^2)^{1/(n-2)} . \quad (18.23)$$

Ainsi, en mécanique quantique, des potentiels décroissant à l'infini plus vite que r^{-2} ont une portée finie. Le potentiel coulombien possède au contraire une portée infinie, comme en physique classique.

3 Exploration des systèmes composés

Nous étudions maintenant les informations qui peuvent être obtenues sur un système composé, lorsqu'il est utilisé comme cible dans une expérience de diffusion. Nous montrons sur l'exemple du problème coulombien comment la section efficace de collision donne accès à la distribution de charge à l'intérieur de la cible. Pour simplifier, nous nous limitons ici à une analyse menée dans le cadre de l'approximation de Born et nous négligeons les phénomènes de diffusions multiples à l'intérieur de la cible.

3.1 Diffusion sur un état lié et facteur de forme

Considérons la diffusion d'une particule a de masse m et de position $\mathbf{r}$, sur une particule b de masse m_1 et de position $\mathbf{r}_1$. La particule b est supposée liée à un centre de force par le potentiel $U(\mathbf{r}_1)$ et nous notons $\{\psi_n(\mathbf{r}_1)\}$ les fonctions propres correspondantes :

$$\left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + U(\mathbf{r}_1) \right) \psi_n(\mathbf{r}_1) = E_n \psi_n(\mathbf{r}_1) . \quad (18.24)$$

Nous notons $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$ le potentiel d'interaction entre a et b , responsable de la diffusion.

Nous supposons que b est initialement dans l'état fondamental $\psi_0(\mathbf{r}_1)$. La fonction d'onde de l'état asymptotique initial est donc :

$$|i\rangle \rightarrow \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}}{\sqrt{L^3}} \psi_0(\mathbf{r}_1) . \quad (18.25)$$

Dans l'état final, la particule b peut rester dans l'état fondamental $\psi_0(\mathbf{r}_1)$ de (18.24) ou elle peut être excitée vers un des états $\psi_n(\mathbf{r}_1)$. Nous nous intéressons ici au cas d'une collision élastique, pour laquelle b reste dans l'état fondamental après la collision⁴. L'état final, pour lequel l'impulsion de la particule a est passée de $\mathbf{p}$ à $\mathbf{p}'$, est alors :

$$|f\rangle \rightarrow \Psi_f(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = \frac{e^{i\mathbf{p}' \cdot \mathbf{r}/\hbar}}{\sqrt{L^3}} \psi_0(\mathbf{r}_1) . \quad (18.26)$$

A l'approximation de Born, la probabilité de transition de $|i\rangle$ vers le continuum d'états finals $|f\rangle$ (dans l'angle solide $d\Omega$ autour de la direction de $\mathbf{p}'$) fait intervenir uniquement l'élément de matrice du potentiel d'interaction $\hat{V}$:

$$\begin{aligned} \langle f | \hat{V} | i \rangle &= \int e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \cdot \mathbf{r}/\hbar} |\psi_0(\mathbf{r}_1)|^2 V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) d^3r d^3r_1 \\ &= \tilde{V}(\mathbf{p} - \mathbf{p}') F(\mathbf{p} - \mathbf{p}') , \end{aligned}$$

où $\tilde{V}(\mathbf{q})$ est identique à (18.10) et où nous avons défini le *facteur de forme* :

$$F(\mathbf{q}) = \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1/\hbar} |\psi_0(\mathbf{r}_1)|^2 d^3r_1 . \quad (18.27)$$

Le facteur de forme $F(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier de la densité de probabilité de la particule b dans l'état fondamental $\psi_0(\mathbf{r}_1)$.

Par conséquent, la section efficace de diffusion de a par la particule liée b se factorise sous la forme du produit de la *section efficace élémentaire* σ_0 de diffusion de a sur b , c'est-à-dire la section efficace que l'on observerait si b n'était pas liée, et du module carré du facteur de forme :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\sigma_0}{d\Omega} |F(\mathbf{p} - \mathbf{p}')|^2 . \quad (18.28)$$

Autrement dit, si on connaît la section efficace élémentaire σ_0 , on peut déterminer⁵ la fonction d'onde de l'état lié en mesurant la variation de $d\sigma/d\Omega$, en fonction du transfert d'impulsion $\mathbf{q} = \mathbf{p} - \mathbf{p}'$. On note que pour $\mathbf{q} = 0$, $F(0) = 1$: à faible transfert d'impulsion, la cible apparaît comme ponctuelle. Plus $|\mathbf{q}|$ augmente, meilleure est la résolution spatiale avec laquelle on détecte la structure de l'état lié.

On vérifiera que pour une fonction d'onde hydrogénoïde, $\psi_0 \sim e^{-r/2a}$, $|F(\mathbf{q})|^2 = 1/(1 + q^2 a^2/\hbar^2)^2$, et pour une fonction d'onde gaussienne $\psi_0 \sim e^{-r^2/2\sigma^2}$, $|F(\mathbf{q})|^2 = e^{-q^2 \sigma^2/\hbar^2}$.

⁴La généralisation au cas d'une collision inélastique, où b est finalement dans l'état $\psi_n(\mathbf{r}_1)$ et où a perd l'énergie $E_n - E_0$, se traite sans difficulté. Cela permet d'étudier quantitativement l'expérience de Franck et Hertz présentée au chapitre 1.

⁵Un certain nombre de précautions sont à prendre quant à la validité et à la généralisation de ce nous venons d'établir. Pour avoir de plus amples détails, voir les ouvrages de A. Messiah, et de N. Mott et H. Massey, dont les références sont données en fin de chapitre.

3.2 Diffusion sur une distribution de charges

Dans le paragraphe qui précède, nous avons étudié la diffusion d'une particule a sur une particule cible unique b , liée dans un potentiel extérieur $U(\mathbf{r}_1)$. Dans la plupart des situations rencontrées en pratique, la cible est constituée par n particules $b_1, \dots, b_n$ formant un état lié de fonction d'onde $\psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$. En physique atomique, la cible est constituée par un noyau quasi-ponctuel entouré par les électrons liés au noyau. En physique nucléaire, les n particules sont les nucléons (protons et neutrons), liés entre eux par les forces nucléaires.

Section efficace de diffusion par un système composé. Comme dans ce qui précède, nous nous limitons au cas de la diffusion élastique, pour laquelle la cible reste dans l'état ψ_0 après la diffusion. Les états asymptotiques sont donc :

$$\begin{aligned} |i\rangle &\rightarrow \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}}{\sqrt{L^3}} \psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) , \\ |f\rangle &\rightarrow \Psi_f(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{e^{i\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}/\hbar}}{\sqrt{L^3}} \psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) . \end{aligned}$$

Nous travaillons dans le cadre de l'approximation de Born. Nous calculons donc la section efficace de diffusion de la particule a à l'ordre le plus bas vis à vis du potentiel d'interaction :

$$\hat{V} = \sum_{j=1}^n V_j(\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{r}}_j) ,$$

et nous négligeons la contribution de la diffusion multiple. Notons que la particule a peut interagir de manière différente avec les différentes particules b_j de la cible, si bien que les V_j peuvent ne pas être tous égaux entre eux.

Un calcul semblable à celui du paragraphe précédent conduit à la section efficace de diffusion :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 \quad \text{avec} \quad \langle f | \hat{V} | i \rangle = \sum_j \tilde{V}_j(\mathbf{q}) F_j(\mathbf{q}) , \quad (18.29)$$

où nous avons posé $\mathbf{q} = \mathbf{p} - \mathbf{p}'$ et où nous avons défini les facteurs de forme :

$$F_j(\mathbf{q}) = \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j/\hbar} |\psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d^3r_1 \dots d^3r_j \dots d^3r_n .$$

Remarquons que la section efficace $d\sigma/d\Omega$ trouvée en (18.29) *n'est pas* la somme des sections efficaces individuelles de diffusion sur les particules $b_1, \dots, b_n$. C'est l'amplitude de diffusion totale qui est la somme des amplitudes de diffusion individuelles sur $b_1, \dots, b_n$, comme toujours en mécanique quantique. Cela conduit à l'observation de phénomènes d'interférence dans les processus de diffusion.

Diffusion coulombienne sur une distribution de charge. Considérons maintenant la diffusion coulombienne d'une particule a , de charge Ze , sur le système lié formé par les particules b_j , dont les charges sont notées $Z_j e$ (avec $e^2 = q^2/(4\pi\epsilon_0)$). Introduisons l'opérateur *densité de charge* :

$$\hat{\rho}(\mathbf{R}) = \sum_{j=1}^n Z_j e \delta(\mathbf{R} - \hat{\mathbf{r}}_j) ,$$

dont la valeur moyenne $\rho(\mathbf{R}) = \langle \psi_0 | \hat{\rho}(\mathbf{R}) | \psi_0 \rangle$ est la distribution de charge du système composé formé par les n particules. Le résultat (18.29) s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Ze}{4E_i} \right)^2 \frac{|\tilde{\rho}(\mathbf{q})|^2}{\sin^4(\theta/2)} , \quad (18.30)$$

où $\mathbf{q} = \mathbf{p} - \mathbf{p}'$ et où $\tilde{\rho}(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier de $\rho(\mathbf{R})$, avec la même normalisation qu'en (18.10).

Notons a l'extension caractéristique de l'état lié formé par les n particules et considérons le cas des petits transferts d'impulsion, tels que $|\mathbf{q}|a/\hbar \ll 1$. Nous trouvons dans ce cas :

$$\tilde{\rho}(0) = \int \rho(\mathbf{r}) d^3r = eZ_{\text{tot}} \quad , \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{ZZ_{\text{tot}}e^2}{4E_i} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} , \quad (18.31)$$

où eZ_{tot} est la charge totale du système composé. Par conséquent, pour de petits transferts d'impulsion, (18.30) se réduit à la section efficace de Rutherford correspondant à la diffusion d'une particule de charge Ze sur une *particule quasi-ponctuelle* de charge $Z_{\text{tot}}e$. Ceci est appelé diffusion *cohérente* sur l'état lié : les phases de toutes les amplitudes de diffusion sont égales.

Diffusion d'une particule chargée par un atome neutre. Supposons maintenant que la cible est un atome neutre sur lequel nous diffusons une particule de charge Ze et d'énergie incidente E_i . L'atome neutre est un système composé, qui comporte un noyau quasi-ponctuel de charge $+Z_1e$ localisé en $\mathbf{R} = 0$, et un nuage d'électrons avec une densité de charge $\rho_e(\mathbf{R})$, et une charge totale $-Z_1e$:

$$\rho(\mathbf{R}) = Z_1e \delta(\mathbf{R}) + \rho_e(\mathbf{R}) \quad \tilde{\rho}(\mathbf{q}) = Z_1e + \tilde{\rho}_e(\mathbf{q}) .$$

Posons $\rho_e(\mathbf{R}) = -Z_1eF(\mathbf{R})$, où $F(\mathbf{R})$ donne la distribution de probabilité du nuage électronique. La section efficace de diffusion s'écrit alors :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{ZZ_1e^2}{4E_i} \right)^2 \frac{(1 - \tilde{F}(\mathbf{q}))^2}{\sin^4(\theta/2)} . \quad (18.32)$$

Considérons un transfert d'impulsion tel que $|\mathbf{q}|a/\hbar \gg 1$. Dans ce cas, $F(\mathbf{q})$ est petit devant 1. Par exemple, pour la distribution correspondant à l'état $1s$ de l'atome d'hydrogène, $F(\mathbf{r}) = e^{-2r/a_1}/(\pi a_1^3)$, nous trouvons :

$$F(\mathbf{q}) = \frac{1}{(1 + (|\mathbf{q}|a_1/2\hbar)^2)^2} \quad \rightarrow \quad F(\mathbf{q}) \propto |\mathbf{q}|^{-4} \quad \text{pour les grands } |\mathbf{q}| .$$

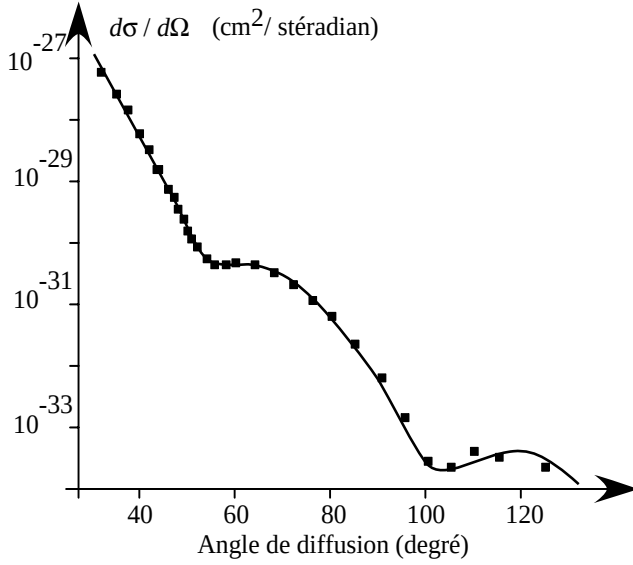


FIG. 18.3: Diffusion d'électrons de 250 MeV sur des noyaux de calcium (^{40}Ca).

Dans l'expérience de Rutherford, des particules α d'énergie $E_i \sim 4$ à 8 MeV, de masse $m_\alpha \simeq 4m_p$, sont diffusées par des atomes neutres. Pour des angles de diffusion plus grands que 1 degré, nous obtenons $qa/\hbar > 10^3$, en prenant comme extension typique des densités électroniques $a \sim 1 \text{ \AA}$. Dans ce cas, $F(\mathbf{q})$ joue un rôle négligeable dans (18.32) : les particules α incidentes ne voient pas les électrons et sont diffusées seulement par le noyau.

Distribution de charge dans les noyaux. Le noyau lui-même est un édifice composé de neutrons et de protons d'une extension de l'ordre de quelques fm. Un moyen extrêmement efficace pour sonder sa structure interne et en particulier la distribution des protons en son sein est d'effectuer des collisions d'électrons rapides ($E \sim 150$ à 500 MeV), ce qui renseigne sur la distribution des charges positives, donc des protons. Aux basses valeurs de l'impulsion transférée, ou à petit angle, on observe la diffusion sur une charge ponctuelle $+Ze$, Z étant le nombre de protons du noyau. Pour des angles plus élevés, le rapport de la section efficace mesurée et de celle attendue pour une charge ponctuelle donne le carré du facteur de forme, c'est-à-dire la distribution de charge dans le noyau⁶.

Les électrons constituent des sondes très « propres » de la structure de la matière. Contrairement aux particules α par exemple, ils ne subissent pas de forces nucléaires, mais seulement les interactions électromagnétiques qui sont bien connues et calculables, en raison de la petitesse de la constante de structure fine. La figure 18.3 montre la section efficace différentielle d'électrons de

⁶On trouvera les détails théoriques et expérimentaux dans R. Hofstadter, *Electron Scattering and Nuclear and Nucleon structure* (Benjamin, New-York, 1963). Voir aussi : Annual Reviews of Nuclear Science, **7**, 23 (1957), **24**, pp. 249 et 341 (1974).

250 MeV sur du calcium⁷. La courbe en trait plein est un ajustement par un profil de densité de type Saxon–Woods : $\rho(r) = \rho_0 (1 + \exp((r - r_0)/a))^{-1}$. Ces mesures prouvent qu'en bonne approximation, la densité de charge est constante à l'intérieur d'une sphère de rayon $\approx 6,2$ fm. Des expériences similaires, menées par Hofstadter, ont permis de mesurer la distribution de charge et de moment magnétique à l'intérieur du proton et du neutron. On rend compte de manière précise de ces distributions dans le cadre du modèle des quarks.

4 Théorie générale de la diffusion

Dans les paragraphes qui précèdent, nous avons travaillé dans le cadre de l'approximation de Born. Cette approximation est très utile dans de nombreuses situations, mais il est fréquemment nécessaire d'aller au delà. Nous présentons maintenant la théorie générale de la diffusion, qui est fondée sur une détermination exacte des états de diffusion de l'équation de Schrödinger. Naturellement nous retrouverons l'approximation de Born comme cas limite de ce traitement exact, pour des potentiels diffusants suffisamment faibles.

4.1 Les états de diffusion

Au chapitre 3, § 6, nous avons étudié les propriétés de diffusion de barrières et de puits de potentiel à une dimension. Nous avons calculé la forme générale des états propres de l'hamiltonien total, qui est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle associée à la barrière. Nous avons ensuite considéré les états propres dont le comportement asymptotique en $x = \pm\infty$ correspond à une situation physique bien identifiée. Par exemple, des particules incidentes depuis $x = -\infty$ peuvent être réfléchies ou transmises par une barrière localisée en $x = 0$. Finalement, nous avons déterminé les coefficients de transmission et de réflexion de la barrière en calculant les rapports entre les courants de probabilité transmis, réfléchi, et incident.

Nous allons suivre une procédure similaire pour la situation tridimensionnelle qui nous intéresse ici. Le but de ce paragraphe est de trouver une expression des états propres de l'hamiltonien du problème de diffusion, qui permettra une interprétation simple en termes de section efficace de diffusion.

Considérons la diffusion d'une particule de masse m par un potentiel $V(r)$ centré à l'origine. L'hamiltonien $\hat{H}$ est :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V(\hat{\mathbf{r}}) \quad \hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad . \quad (18.33)$$

Nous supposons que le potentiel $V(\mathbf{r})$ tend vers 0 plus vite que r^{-2} quand r tend vers l'infini. Les états stationnaires d'énergie E sont de la forme $\Psi(\mathbf{r}, t) =$

⁷R.F. Frosch et al, Phys. Rev. **174**, 1380 (1967) et références incluses.

$\psi(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar}$, où $\psi(\mathbf{r})$ vérifie l'équation aux valeurs propres :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad . \quad (18.34)$$

Puisque nous considérons un processus de diffusion, l'énergie E est positive et peut s'écrire $E = \hbar^2 k^2 / (2m)$. Rappelons que, comme pour le cas unidimensionnel, les états propres $\psi(\mathbf{r})$ ne sont pas normalisables (contrairement aux états liés).

Considérons l'équation aux valeurs propres (18.34) en un point $\mathbf{r}$ tel que $|\mathbf{r}| \gg a$, où a est la portée du potentiel $V(\mathbf{r})$. L'équation de Schrödinger s'écrit dans cette région de l'espace :

$$\Delta \psi + k^2 \psi \simeq 0 \quad \text{pour} \quad |\mathbf{r}| \gg a \quad .$$

Parmi toutes les formes possibles des états qui satisfont cette équation, nous choisirons la forme asymptotique suivante :

$$\psi(\mathbf{r}) \underset{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty}{\sim} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + f(k, \mathbf{u}, \mathbf{u}') \frac{e^{ikr}}{r} \quad , \quad (18.35)$$

où les vecteurs unitaires $\mathbf{u}$ et $\mathbf{u}'$ sont définis par $\mathbf{u} = \mathbf{k}/k$ et $\mathbf{u}' = \mathbf{r}/r$. Un état propre de $\hat{H}$ avec cette forme asymptotique est appelé un *état de diffusion*. Cette forme a une interprétation simple dans le cadre de notre problème de diffusion : (i) une onde plane incidente $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ interagit avec un centre localisé à l'origine ; (ii) le processus de diffusion dû au potentiel $V(\mathbf{r})$ donne naissance à une onde sphérique divergente qui varie comme e^{ikr}/r , et dont l'amplitude dépend de l'énergie $\hbar^2 k^2 / 2m$, de la direction incidente $\mathbf{u}$, et de la direction d'observation $\mathbf{u}'$.

4.2 L'amplitude de diffusion

Nous allons maintenant relier la forme asymptotique (18.35) aux quantités observables expérimentalement. Ce lien est fondé sur la propriété suivante :

La section efficace différentielle d'une particule d'impulsion $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ par le potentiel $V(\mathbf{r})$ est :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(k, \mathbf{u}, \mathbf{u}')|^2 \quad . \quad (18.36)$$

$f(k, \mathbf{u}, \mathbf{u}')$ est appelé *amplitude de diffusion*.

Comme dans le cas unidimensionnel, la relation entre le comportement asymptotique des états propres de $\hat{H}$ et les propriétés physiques du processus de diffusion s'obtient en utilisant le courant de probabilité (chapitre 3, § 5). Le courant de probabilité correspondant à l'onde plane incidente $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ est :

$$\mathbf{J}_{\text{inc}} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} \quad . \quad (18.37)$$

Calculons maintenant le courant diffusé, associé à la contribution de l'onde sphérique divergente e^{ikr}/r dans (18.35). En utilisant les coordonnées sphériques, nous obtenons pour la composante radiale du courant de probabilité :

$$J_{\text{scatt},r}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar k}{m} \frac{|f(k, \mathbf{u}, \mathbf{u}')|^2}{r^2} . \quad (18.38)$$

A grande distance, et en dehors de la direction incidente ($\theta \neq 0$), les deux autres composantes du courant de probabilité, $J_{\text{scatt},\theta}$ et $J_{\text{scatt},\varphi}$, décroissent plus vite que $J_{\text{scatt},r}$ (comme r^{-3}). Par conséquent, le courant de probabilité est asymptotiquement radial.

Le nombre dn de particules détectées par unité de temps sur un détecteur d'aire dS situé à une grande distance dans la direction $\mathbf{u}'$ est donc :

$$dn = \mathbf{J}_{\text{scatt}}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{u}' dS \underset{|r| \rightarrow \infty}{=} J_{\text{scatt},r}(\mathbf{r}) r^2 d\Omega , \quad (18.39)$$

où $d\Omega$ est l'angle solide sous lequel le détecteur est vu depuis l'origine. Nous obtenons alors :

$$dn = J_{\text{inc}} |f(k, \mathbf{u}, \mathbf{u}')|^2 d\Omega , \quad (18.40)$$

ce qui prouve (18.36), comme conséquence de la définition de la section efficace.

4.3 L'équation intégrale pour la diffusion

L'équation de Schrödinger (18.34) peut être mise sous la forme d'une équation intégrale en introduisant les *fonctions de Green* $G_k(\mathbf{r})$ définies par :

$$\frac{-\hbar^2}{2m}(\Delta + k^2)G_k(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}) \quad (k^2 > 0) , \quad (18.41)$$

dont deux solutions indépendantes sont :

$$G_k^\pm(\mathbf{r}) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{\pm ikr}}{r} . \quad (18.42)$$

Celles-ci sont appelées respectivement fonction de Green *sortante* (e^{+ikr}) et fonction de Green *entrante* (e^{-ikr}). Seule la première sera utile dans la discussion qui suit.

Soit $\phi(\mathbf{r})$ une solution de l'équation de Schrödinger pour une particule libre d'énergie $E = \hbar^2 k^2 / 2m$:

$$(\Delta + k^2) \phi(\mathbf{r}) = 0 . \quad (18.43)$$

On peut vérifier en utilisant la définition (18.41) que toute fonction $\psi(\mathbf{r})$ satisfaisant l'équation intégrale :

$$\psi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) - \int G_k^\pm(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d^3r' \quad (18.44)$$

est solution de l'équation de Schrödinger (18.34) en présence du potentiel $V(\mathbf{r})$. Pour le problème de diffusion que nous considérons ici, nous choisissons :

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} , \quad (18.45)$$

et nous obtenons l'équation intégrale de la diffusion :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \int G_k^+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' . \quad (18.46)$$

Nous pouvons vérifier que la forme asymptotique de cette fonction d'onde correspond à la prescription (18.35). L'intégration sur $\mathbf{r}'$ dans (18.46) porte sur les valeurs de $|\mathbf{r}'|$ plus petites que la portée a du potentiel. Considérons un point $\mathbf{r}$ tel que $|\mathbf{r}| \gg a$. Nous trouvons $|\mathbf{r}| \gg |\mathbf{r}'|$ et $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \sim r - \mathbf{u}' \cdot \mathbf{r}'$, où $\mathbf{u}' = \mathbf{r}/r$. Insérons ceci dans la définition de la fonction de Green :

$$G_k^+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sim \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'} , \quad (18.47)$$

où nous avons posé $\mathbf{k}' = k\mathbf{u}'$. Par conséquent le comportement asymptotique de $\psi_{\mathbf{k}}$ a la forme attendue (18.35) avec :

$$f(k, \mathbf{u}, \mathbf{u}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' , \quad (18.48)$$

et $\mathbf{k} = k\mathbf{u}$. Cette expression relie l'amplitude de diffusion, c'est-à-dire le comportement à l'infini de l'état de diffusion, et les valeurs prises par l'état de diffusion à l'intérieur de la portée du potentiel.

L'équation intégrale (18.46) est à la base de descriptions analytiques ou numériques du processus de diffusion⁸. On peut l'utiliser pour calculer $\psi_{\mathbf{k}}$ sous forme d'un développement en puissances du potentiel diffusant V . Nous avons déjà donné en (18.14) et (18.15) les deux premiers ordres de ce développement, qui peut être poussé à un ordre arbitraire. A l'ordre 1 en V , en prenant $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}$ dans l'intégrale (18.48), nous trouvons :

$$f(k, \mathbf{u}, \mathbf{u}') \simeq -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' . \quad (18.49)$$

Nous pouvons ensuite en déduire la section efficace de diffusion $d\sigma/d\Omega = |f|^2$ à l'ordre 1 en V . On vérifie alors immédiatement que l'on retrouve ainsi l'approximation de Born (18.13). Cela prouve si nécessaire que ces deux approches, l'une fondée sur la théorie des perturbations dépendant du temps, l'autre sur une solution formelle de l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien pour le problème de diffusion, sont consistantes.

⁸Elle peut être transformée en l'équation intégrale de Lippmann-Schwinger, mentionnée en § 2.3, qui se prête bien à des développements aussi bien formels que pratiques.

5 Diffusion à basse énergie

5.1 La longueur de diffusion

Pour une énergie incidente suffisamment basse ($ka \ll 1$), l'amplitude de diffusion est indépendante des directions initiale et finale $\mathbf{u}$ et $\mathbf{u}'$. Ce résultat se voit simplement sur (18.48). Si $ka \ll 1$, le terme $e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'}$ dans l'intégrale peut être remplacé par 1, puisque les points $\mathbf{r}'$ contribuant à l'intégrale sont tels que $r' \leq a$. Cela montre que $f(k, \mathbf{u}, \mathbf{u}')$ ne dépend pas de la troisième variable $\mathbf{u}'$. En utilisant l'invariance par renversement du sens du temps pour le processus de diffusion, on peut montrer l'identité $f(k, \mathbf{u}, \mathbf{u}') = f(k, -\mathbf{u}', -\mathbf{u})$, qui montre que f ne dépend pas non plus de $\mathbf{u}$ à basse énergie.

Par conséquent, le processus de diffusion est isotrope pour $ka \ll 1$ et le comportement asymptotique de l'état de diffusion peut s'écrire :

$$\psi(\mathbf{r}) \underset{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty}{\sim} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + f(k) \frac{e^{ikr}}{r} . \quad (18.50)$$

Quand l'énergie tend vers zéro, la fonction $f(k)$ tend dans la plupart des cas vers une limite finie *réelle* et on pose :

$$a_s = - \lim_{k \rightarrow 0} f(k) . \quad (18.51)$$

La quantité a_s a la dimension d'une longueur et est appelée *longueur de diffusion*. La section efficace totale vaut dans ce cas $\sigma = 4\pi a_s^2$.

A l'approximation de Born (18.49), la longueur de diffusion est :

$$a_s = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int V(\mathbf{r}') d^3r' . \quad (18.52)$$

En raison de la présence du facteur r'^2 apparaissant dans l'élément de volume d^3r' , cette intégrale converge seulement si le potentiel décroît plus vite que r^{-3} à l'infini. Sinon il peut rester une dépendance angulaire de la section efficace à basse énergie ; c'est le cas de la diffusion coulombienne.

5.2 Calcul explicite d'une longueur de diffusion

Supposons pour simplifier que le potentiel soit à symétrie sphérique : $V(\mathbf{r}) = V(r)$ et posons $u(r) = r \int \psi(\mathbf{r}) d\Omega$. Nous pouvons intégrer l'équation de Schrödinger (18.34) sur l'angle solide 4π . En utilisant l'expression (10.22) pour l'opérateur laplacien, nous en déduisons que $u(r)$ est solution de :

$$\frac{d^2u}{dr^2} - \frac{2mV(r)}{\hbar^2} u = 0 \quad u(0) = 0 , \quad (18.53)$$

où nous avons pris la limite $E \rightarrow 0$. Pour les grands r , $V(r)$ a une contribution négligeable et la forme de la solution est $u(r) = C(r - b)$, où C est une

constante multiplicative arbitraire. La longueur b , qui dépend du comportement de $V(r)$ à courte distance, n'est autre que la longueur de diffusion. Pour le prouver, il suffit d'intégrer (18.50) sur l'angle solide dans la limite $k \rightarrow 0$, ce qui donne : $u(r) \sim 4\pi(r - a_s)$.

Pour résumer, si on souhaite aller au delà de l'approximation de Born (18.52), la détermination de la longueur de diffusion nécessite simplement la résolution de l'équation différentielle (18.53) et l'examen du comportement asymptotique de sa solution.

Neutrons thermiques. Considérons des neutrons d'impulsion $\sim \sqrt{m_n k_B T}$ avec $T = 300 \text{ K}$. Cela correspond à un vecteur d'onde $k \sim 3 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$. Quand ces neutrons se propagent dans la matière, ils interagissent avec les noyaux par l'intermédiaire de forces nucléaires dont la portée est de quelques femtomètres. Par conséquent ka est inférieur à 10^{-4} et la diffusion des neutrons par les noyaux du milieu est très bien décrite par une longueur de diffusion a_s . Comme en optique, il est possible de sommer toutes les ondes sphériques $a_s e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}/|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|$ diffusées par les différents noyaux du milieu, et de définir un indice de réfraction n pour la propagation des neutrons :

$$n = 1 - 2\pi \frac{\rho_s a_s}{k^2} ,$$

où ρ_s est la densité de diffuseurs dans le milieu.

Atomes froids. Grâce au refroidissement d'atomes par laser, on peut atteindre des températures dans le domaine du microkelvin. Considérons par exemple des atomes de rubidium ($A = 85$ ou 87) pour lesquels $k \sim 10^7 \text{ m}^{-1}$. Ces atomes interagissent entre eux par un potentiel de Van der Waals $-C_6/r^6$, avec $C_6 \sim 3 \text{ meV nm}^6$. En utilisant (18.23), on trouve que la portée caractéristique est $a \sim 10 \text{ nm}$, si bien que $ka \sim 0,1$ dans ce cas. La description des interactions entre atomes froids par l'intermédiaire d'une longueur de diffusion est donc justifiée. Pour ^{85}Rb et ^{87}Rb , on trouve respectivement $a_s = -23 \text{ nm}$ et $a_s = 5,3 \text{ nm}$.

5.3 Le cas de particules identiques

Considérons finalement la collision entre deux particules identiques, notées 1 et 2. Supposons pour simplifier que les spins des particules soient polarisés, de sorte que la fonction d'onde orbitale soit symétrique pour des bosons et antisymétrique pour des fermions. Dans le référentiel du centre de masse, l'état à deux particules est donc :

$$\begin{aligned} \text{bosons : } \quad \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \psi_{\mathbf{k}}(-\mathbf{r})) , \\ \text{fermions : } \quad \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \psi_{\mathbf{k}}(-\mathbf{r})) , \end{aligned}$$

où nous avons posé $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ et utilisé $\hat{P}_{12}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r})$. A basse énergie ($ka \ll 1$), l'état de diffusion (18.50) devient :

$$\text{bosons :} \quad \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \underset{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty}{\sim} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{2}} + \sqrt{2} f(k) \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{r} \quad (18.54)$$

$$\text{fermions :} \quad \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \underset{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty}{\sim} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{2}} . \quad (18.55)$$

Les conséquences physiques de ces deux expressions sont importantes. La section efficace de diffusion pour deux bosons est augmentée à basse énergie d'un facteur 2 par rapport au résultat qu'on trouverait avec des particules discernables interagissant avec le même potentiel $V(\mathbf{r})$. En particulier $\sigma = 8\pi a_s^2$ pour la section efficace totale dans la limite $k \rightarrow 0$.

Pour deux fermions polarisés, le résultat (18.55) montre que la section efficace de diffusion est nulle : deux fermions identiques « ne se voient pas » à basse énergie. Cela entraîne une propriété remarquable d'un gaz de Fermi polarisé à très basse température : il se comporte toujours comme un gaz quasi parfait, dans lequel les particules n'interagissent pratiquement pas entre elles. En utilisant un développement en harmoniques sphériques appelé *analyse en ondes partielles*, on peut aller plus loin et montrer que la section efficace de collision varie comme k^2 pour des vecteurs d'onde k suffisamment petits. En revanche, si le gaz de Fermi n'est pas complètement polarisé, il ne se comporte plus comme un gaz parfait puisque la section efficace de collision entre deux fermions dans des états de spins différents ne s'annule pas, même si k tend vers 0.

Pour en savoir plus

- L. Landau et E. Lifshitz, *Mécanique quantique*, chapitre XVII (Editions Mir, Moscou, 1975).
- A. Messiah, *Mécanique quantique*, chapitres XI et XIX (Dunod, Paris, 1995).
- M. L. Goldberger and K. M. Watson, *Collision theory* (Wiley, New-York, 1964).
- N. F. Mott and H. S. W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions*, Oxford Clarendon Press, 1965.
- C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory* (North-Holland, Amsterdam, 1983).

Exercices

1. Longueur de diffusion pour un potentiel de sphère dure. On considère la diffusion à basse énergie d'une particule de masse m par un potentiel $V(\mathbf{r})$ tel que

$$V(r) = V_0 \quad \text{si} \quad r \leq b \quad , \quad V(r) = 0 \quad \text{si} \quad r > b .$$

On suppose V_0 positif.

- a. Déterminer la longueur de diffusion a en fonction de V_0 et b . Quel est le signe de a ? Montrer qu'on retrouve le résultat de l'approximation de Born quand V_0 est suffisamment petit.
- b. Que devient la longueur de diffusion quand V_0 tend vers l'infini, b restant constant (« sphère dure ») ?
- c. On considère la limite d'un potentiel en « fonction δ », en faisant tendre V_0 vers l'infini et b vers 0, le produit $4\pi V_0 b^3/3 = \int V(\mathbf{r}) d^3r$ restant constant. Que devient la longueur de diffusion ?

2. Longueur de diffusion pour un puits carré. On reprend le potentiel étudié à l'exercice précédent, mais on suppose maintenant que V_0 est négatif.

- a. Montrer que la longueur de diffusion présente une série de résonances lorsqu'on augmente V_0 , b restant fixé. Relier la position de ces résonances au nombre d'états liés dans le potentiel $V(\mathbf{r})$.
- b. Retrouver le résultat de l'approximation de Born pour V_0 suffisamment petit. Quel est le signe de a dans ce cas ?

Ces « résonances à énergie nulle » jouent un rôle important dans la physique des atomes froids et des condensats de Bose-Einstein. En modifiant très légèrement le potentiel d'interaction entre atomes par un champ magnétique appliqué, on peut changer l'intensité (grandeur de $|a|$) et la nature (attractive ou répulsive selon le signe de a) des interactions effectives entre atomes. On peut ainsi passer continuellement du régime du gaz parfait à celui du gaz en interaction forte.

3. Le pseudo-potentiel. Il n'y a pas de diffusion par un potentiel $V(\mathbf{r}) = g \delta(\mathbf{r})$ (cf. exercice 1). En revanche, le pseudo-potentiel⁹ $\hat{V}$ défini par :

$$\hat{V} \psi(\mathbf{r}) = g \delta(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial r} (r \psi(\mathbf{r}))$$

possède des propriétés de diffusion que l'on peut calculer exactement.

- a. Vérifier que la fonction d'onde :

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \frac{a}{1 + ika} \frac{e^{ikr}}{r}$$

est solution de l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien $\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2m + \hat{V}$, pour une valeur de a que l'on déterminera en fonction de g et m .

- b. Quelle est la longueur de diffusion associée au pseudo-potentiel ?
- c. Caractériser la dépendance angulaire de la diffusion.
- d. Comment varie la section efficace totale avec l'énergie de la particule incidente $\hbar^2 k^2/2m$?

⁹Voir par exemple K. Huang, *Statistical Physics*, chapitre 13 (Wiley, New-York, 1963).

Ce pseudo-potentiel joue lui aussi un rôle central dans la description des gaz atomiques ultra-froids. Il permet en effet de traiter simplement et quantitativement les interactions entre atomes au sein de ces gaz, pourvu que la longueur de diffusion associée à ce pseudo-potentiel soit choisie égale à la longueur de diffusion réelle.

Chapitre 19

Physique qualitative à l'échelle macroscopique

Ecrit en collaboration avec Alfred Vidal-Madjar

*On passe sa vie à romancer les motifs
et à simplifier les faits.*

Boris Vian

La mécanique quantique constitue une théorie complète de la structure de la matière et de son interaction avec le rayonnement électromagnétique. Elle permet de calculer la taille, la géométrie, les énergies de liaison des édifices atomiques et moléculaires. L'étude quantitative précise d'un phénomène donné nécessite bien entendu la résolution d'équations souvent compliquées, mais nous désirons montrer dans ce chapitre comment une bonne compréhension des lois fondamentales de la mécanique quantique permet d'estimer qualitativement ou semi-quantitativement des effets physiques importants. En partant des constantes fondamentales et des processus élémentaires, nous atteindrons avec une précision remarquable l'ordre de grandeur de phénomènes macroscopiques du domaine de la « vie de tous les jours » (ou presque).

La grande majorité des phénomènes que nous pouvons observer autour de nous proviennent des interactions électromagnétiques, principalement les forces coulombiennes entre particules chargées (noyaux, électrons), ainsi que des forces de gravitation. Nous voulons donc exprimer les ordres de grandeur caractéristiques du comportement de la matière telle que nous l'observons à partir des grandeurs élémentaires ou fondamentales qui entrent en jeu : la masse du proton m_p (voisine de la masse du neutron), la masse de l'électron m_e , la charge élémentaire q (avec $e^2 = q^2/4\pi\epsilon_0$), la vitesse de la lumière c , la constante de gravitation G , et la constante de Planck $\hbar$.

Rappelons que la constante de structure fine, constante fondamentale des interactions électromagnétiques est :

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137} .$$

Considérons la loi de gravitation de Newton $f = -Gmm'/r^2$. Sachant que la masse d'un atome est en bonne approximation un multiple entier de la masse du proton, on peut définir de même une constante sans dimensions α_G caractérisant les interactions gravitationnelles :

$$\alpha_G = \frac{Gm_p^2}{\hbar c} \sim 5,90 \cdot 10^{-39} \quad (G \simeq 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}) .$$

Nous voyons que les forces électriques sont considérablement plus fortes que les forces de gravitation. Toutefois, ces dernières sont toujours additives alors que la neutralité électrique de la matière entraîne que les effets électrostatiques sont écrantés à longue distance.

Notre propos sera principalement de déterminer la quantité de matière à partir de laquelle les forces de gravitation finissent par « l'emporter » par rapport aux forces électriques, ou, en termes plus sophistiqués, de comprendre comment on passe d'un cristal (dominé par les forces électriques), de structure parallélépipédique et de forme quelconque, à une planète sphérique.

Nous commencerons par rappeler les ordres de grandeur pertinents pour les systèmes microscopiques, en les complétant pour un système de N fermions. Nous estimerons ensuite les conditions dans lesquelles forces gravitationnelles et coulombiennes sont du même ordre. Cela nous mènera à un calcul de la hauteur maximum des montagnes sur une planète. Nous terminerons en dégageant, sur un modèle très simple, les caractéristiques des naines blanches et des étoiles à neutrons et l'existence d'une « catastrophe gravitationnelle » pour des systèmes dont la masse est trop élevée.

1 Particule confinée et énergie de l'état fondamental

1.1 La pression quantique

Considérons une particule confinée dans une région de dimension ξ , c'est-à-dire dont l'écart quadratique sur la position est $\Delta x = \xi$. Si la particule est dans l'état fondamental du potentiel confinant, sa longueur d'onde de de Broglie est de l'ordre de ξ et son énergie cinétique est :

$$E_c = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2m\xi^2} . \quad (19.1)$$

Si la particule est dans un état excité, la longueur de de Broglie est plus courte que ξ et son énergie cinétique est augmentée.

L'énergie de confinement (19.1) augmente quand ξ diminue. Ce n'est qu'une autre façon d'exprimer les relations d'incertitude $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$. On peut interpréter cette augmentation d'énergie comme une pression quantique exercée par la particule contre ce confinement. En reprenant la définition thermodynamique de la pression comme la dérivée (au signe près) de l'énergie cinétique par rapport au volume, cette pression quantique (également appelée pression

de Schrödinger) est :

$$P_S \sim \frac{\hbar^2}{m\xi^5} \quad .$$

1.2 L'atome d'hydrogène

Pour l'atome d'hydrogène, la valeur moyenne de l'énergie est :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m_e} - e^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle .$$

Notons ξ_1 la taille de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène. Plus précisément, posons $\xi_1^{-1} = \langle 1/r \rangle$. Comme mentionné ci-dessus, la longueur de Broglie associée à l'état fondamental est $\lambda \sim \xi_1$, soit $\langle p^2 \rangle \simeq \hbar^2/\xi_1^2$:

$$\langle H \rangle \simeq \frac{\hbar^2}{2m_e\xi_1^2} - \frac{e^2}{\xi_1} .$$

La valeur minimale de cette expression en fonction de ξ_1 donne l'ordre de grandeur de l'énergie de l'état fondamental. Ce minimum correspond à :

$$\xi_1 = a_1 \quad \text{et} \quad E_1 = \langle H \rangle_{\min} = -E_I ,$$

où a_1 est le rayon de Bohr et E_I l'énergie de Rydberg, c'est-à-dire l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène :

$$a_1 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \quad E_I = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} .$$

Nous obtenons ici le résultat exact en raison de l'inégalité $\langle p^2 \rangle \geq \hbar^2 \langle 1/r \rangle^2$ (chapitre 9, § 2.3). Cette inégalité est saturée si la moyenne est prise sur la fonction d'onde de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

On peut étendre ce calcul pour déterminer l'énergie des états excités. Notons ξ_n la taille de l'atome d'hydrogène dans son n -ième niveau d'énergie et prenons $\lambda_n = \xi_n/n$, comme attendu pour un phénomène d'ondes stationnaires. En utilisant $\langle p^2 \rangle_n \sim \hbar^2/\lambda_n^2$, nous trouvons ainsi :

$$\xi_n = n^2 a_1 \quad \text{et} \quad E_n = -\frac{E_I}{n^2} .$$

Le principe de ce calcul peut également être utilisé pour le cas d'une particule confinée dans un puits de potentiel carré ou harmonique.

1.3 Systèmes de N fermions et atomes complexes

Pour N fermions identiques de spin $1/2$, l'état fondamental sera obtenu par le même type d'argument que précédemment, mais en modifiant les relations de Heisenberg pour tenir compte du principe de Pauli :

$$\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \xi^2 N^{2/3} \hbar^2 \quad \text{avec} \quad \xi = 3^{4/3}/4 \quad \text{et} \quad N \gg 1 , \quad (19.2)$$

ou

$$\langle p^2 \rangle \geq \gamma N^{2/3} \hbar^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle^2 \quad \text{avec} \quad \gamma = (12)^{-1/3} \quad \text{et} \quad N \gg 1 \quad (19.3)$$

comme nous l'avons vu au chapitre 16, équations (16.15) et (16.17) (nous supposons que $\langle \mathbf{r} \rangle = 0$ et $\langle \mathbf{p} \rangle = 0$). Les deux inégalités (19.2) et (19.3) peuvent être utilisées, et nous choisirons dans la suite celle qui conduit aux calculs les plus simples.

Considérons par exemple un atome complexe comportant Z électrons, d'hamiltonien :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{\hat{r}_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{\hat{r}_{ij}} .$$

Répetons l'argument précédent, en posant pour chaque électron $\langle p_i^2 \rangle = \langle p^2 \rangle$ et $\langle 1/r_i \rangle = 1/\xi$. Faisons de plus l'approximation¹ $\langle 1/r_{ij} \rangle \simeq 1/\xi$. Nous obtenons alors pour Z grand :

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &\simeq Z \frac{\langle p^2 \rangle}{2m_e} - \frac{Z^2 e^2}{\xi} + \frac{Z(Z-1)e^2}{2\xi} \\ &\simeq Z \frac{\langle p^2 \rangle}{2m_e} - \frac{Z^2 e^2}{2\xi} . \end{aligned} \quad (19.4)$$

Supposons maintenant que l'énergie de l'état fondamental sature l'inégalité (19.3) ($\langle p^2 \rangle \simeq \gamma Z^{2/3} \hbar^2 / \xi^2$), et minimisons l'expression correspondante, en choisissant ξ comme paramètre variationnel. Nous obtenons :

$$\xi \simeq 0,9 \frac{a_1}{Z^{1/3}} \quad \text{et} \quad \langle H \rangle_{\min} \simeq -0,6 Z^{7/3} E_I \quad \text{pour} \quad Z \gg 1 . \quad (19.5)$$

Si les ordres de grandeurs (Rydberg, rayon de Bohr) sont évidents, la dépendance en Z l'est moins. Elle provient de la combinaison des inégalités de Heisenberg et du principe de Pauli. L'énergie du fondamental d'un atome à Z électrons croît comme $Z^{7/3}$, soit $Z^{4/3}$ par électron (à comparer avec Z^2 pour les atomes hydrogénéoïdes avec un seul électron) alors que la distance moyenne décroît comme $Z^{-1/3}$ (à comparer avec Z^{-1} pour les hydrogénéoïdes). Ces résultats se retrouvent bien sûr avec des méthodes plus rigoureuses comme celle de Hartree.

Remarquons que ξ est la distance moyenne entre un électron et le noyau. Ce n'est pas la « taille » d de l'atome. Cette taille est définie comme la distance moyenne entre les quelques électrons externes et le noyau, et est pratiquement indépendante de Z . On trouve typiquement :

$$a_1 < d < 6 a_1 .$$

L'énergie d'ionisation, c'est-à-dire l'énergie pour arracher le dernier électron varie de $0,2 E_I$ à E_I .

¹Pour des particules uniformément réparties dans une sphère de rayon R , on trouve $\langle 1/r_i \rangle = 3/(2R)$ et $\langle 1/r_{ij} \rangle = 5/(3R)$. Distinguer entre $\langle 1/r_i \rangle$ et $\langle 1/r_{ij} \rangle$ n'affecterait que marginalement les résultats qui suivent.

1.4 Molécules, liquides et solides

Considérons maintenant deux atomes neutres séparés par une distance D . Quand D est grand devant la taille atomique d , l'interaction électrostatique entre les deux atomes engendre un potentiel attractif, qui varie comme D^{-6} . C'est l'interaction de Van der Waals qui peut se comprendre par un raisonnement classique simple. Le dipôle électrique instantané $\mathbf{P}$ d'un des deux atomes crée au niveau de l'autre atome un champ électrique variant comme D^{-3} . Ce champ polarise le deuxième atome et le dipôle induit ($\propto D^{-3}$) crée au niveau du premier atome un champ électrique $\mathbf{E}$ dont l'intensité est $D^{-3} \times D^{-3}$. L'interaction de Van der Waals correspond à l'énergie de couplage $-\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}$ entre le dipôle initial et ce champ électrique².

Pour une distance D de l'ordre de la taille atomique d , cette interaction attractive est renforcée par l'effet tunnel, qui permet aux électrons externes de sauter d'un atome à l'autre. Selon le type de matériau considéré, d'autres types de liaison peuvent également entrer en jeu, comme la liaison ionique ou la liaison hydrogène. Si on essaie de réduire encore la distance entre atomes ($D < d$), l'interaction devient fortement répulsive : les deux nuages électroniques commencent à se recouvrir, et le principe d'exclusion de Pauli associé au terme de pression quantique devient prépondérant. Par conséquent la distance typique entre deux atomes formant une molécule est de l'ordre de la taille atomique d . L'énergie de dissociation de la molécule est :

$$D = \beta E_I \quad \text{avec} \quad 0,2 < \beta < 0,5 .$$

L'interaction électrostatique entre deux atomes, due à l'interaction de Van der Waals ou au couplage tunnel, décroît très vite quand la distance D augmente : c'est une interaction à *courte portée*. Cela permet de définir l'énergie de liaison B d'un atome dans un solide ou un liquide, comme l'énergie à fournir pour arracher un atome de la surface. Cette énergie est typiquement $B \sim \left| \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_i) \right|$, où $\mathbf{r}_A$ est la position de l'atome à la surface du solide. La somme porte sur les N atomes constituant le solide. En raison de la décroissance rapide de V quand la distance interatomique tend vers l'infini, cette somme ne dépend pas de la forme du solide, ni de sa taille (cela ne serait pas vrai si V décroissait moins vite que D^{-3} , car l'intégrale tridimensionnelle sur les diverses positions $\mathbf{r}_i$ serait alors divergente pour un solide de taille infinie). L'énergie de liaison typique B d'un atome ou d'une molécule dans un solide ou un liquide est :

$$B = \gamma E_I \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} 0,05 < \gamma_{\text{liquide}} < 0,1 \\ 0,1 < \gamma_{\text{solide}} < 0,3 \end{array} .$$

²Nous négligeons ici les effets de retard liés à la propagation des champs électromagnétiques, ce qui est valable si $D < \lambda$, où λ est la longueur d'onde électromagnétique caractéristique du problème ($\lambda \sim hc/E_I \sim 10^{-7}$ m). Pour $D > \lambda$, l'énergie d'interaction varie comme D^{-7} .

1.5 Dureté d'un solide

Nous pouvons maintenant comprendre une première propriété de la matière : pourquoi un solide est-il...solide ? La dureté d'un solide se mesure par sa résistance à la compression définie par un *module de compression* :

$$C = P V / \Delta V ,$$

qui définit le rapport entre la pression appliquée P et la variation relative du volume $\Delta V/V$.

Nous pouvons évaluer l'ordre de grandeur de C pour un métal, en supposant pour simplifier que les atomes sont monovalents. Les N ions positifs forment une structure à l'intérieur d'un gaz à N électrons. Chaque électron occupe librement un volume V/N , et il a donc une énergie cinétique :

$$E_c \sim \frac{\hbar^2}{m d^2} ,$$

où $d = (V/N)^{1/3}$ représente la distance entre deux ions du cristal. Pour un résultat plus précis, nous pouvons utiliser les expressions (16.12) et (16.13), qui donne l'énergie d'un gaz de N fermions confinés dans un boîte de volume V : $N E_c = \xi N \hbar^2 / m d^2$ avec $\xi = 3(3\pi^2)^{2/3}/10 \simeq 2,9$. La pression de Schrödinger correspondante est :

$$P_S \sim \frac{\hbar^2}{m_e d^5} . \quad (19.6)$$

Pour la valeur typique $d = 4 a_1$, nous trouvons $P_S \sim 5 \cdot 10^{10}$ Pa. Une telle pression ne fait pas voler en éclat un morceau de métal tout simplement parce qu'elle est très exactement compensée par les forces coulombiennes d'attraction qui existent entre les ions et les électrons. Pour réussir à comprimer un métal, il faudra exercer une pression du même ordre de grandeur ; par conséquent, notre modèle prévoit un coefficient C de l'ordre de 10^{10} Pa, ce qui est en effet observé pour les métaux et pour d'autres solides cristallisés (modules de compression de 10^{10} à 10^{11} Pa).

2 Forces gravitationnelles et électrostatiques

Dans ce qui précède, nous avons négligé les interactions gravitationnelles dans notre estimation de l'énergie interne d'un atome, ou de l'énergie de liaison entre un atome et un solide. Cela est légitime tant que le solide est assez petit, mais devient forcément faux pour des corps de très grande dimension, comme nous le montrons maintenant.

2.1 Ecrantage des interactions électrostatiques

Considérons un système de $N \gg 1$ atomes ou molécules neutres liés par des forces électrostatiques. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que

l'énergie de liaison électrostatique de ce système (un cristal ou un morceau de roche) est proportionnel à N et de l'ordre de :

$$E_{\text{élec.}} \sim -N E_{\text{atome}} \quad \text{pour} \quad N \gg 1, \quad (19.7)$$

où E_{atome} est l'énergie de liaison électrostatique d'un atome unique. En d'autres termes, l'énergie de liaison *par atome* (ou molécule) est une constante, indépendante de la taille de l'échantillon.

Cette propriété importante est une conséquence directe de l'écrantage des forces électrostatiques au sein de la matière neutre. Nous avons vu que l'interaction de Van der Waals et le couplage tunnel sont à courte portée. Par conséquent, l'énergie nécessaire pour fragmenter un morceau de roche ou un autre matériau solide est petite devant l'énergie de liaison totale : il s'agit d'une énergie de surface et non de volume. Cette conclusion est confirmée par une observation de la vie courante : casser un objet en un endroit est d'autant plus facile que l'objet est mince à cet endroit, indépendamment de la taille de l'objet lui-même.

2.2 Additivité des interactions gravitationnelles

Considérons un corps matériel contenant un grand nombre N d'atomes de masse atomique A (masse du noyau = $A m_p$). L'énergie potentielle de gravitation s'écrit :

$$E_{\text{grav.}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{G A^2 m_p^2}{r_{ij}}. \quad (19.8)$$

Notons que nous négligeons ici l'interaction gravitationnelle des électrons, beaucoup plus légers que les noyaux.

Supposons maintenant que la distance d entre atomes voisins soit toujours déterminée par les interactions électrostatiques et qu'elle reste constante quand nous augmentons le nombre total d'atomes N . Pour un objet sphérique de masse totale $M = N A m_p$ avec une répartition de masse uniforme, le nombre d'atomes est $N = (4\pi/3) (R/d)^3$ et l'énergie gravitationnelle s'écrit :

$$\langle E_{\text{grav.}} \rangle = -\frac{3}{5} \frac{G M^2}{R} \sim -N^{5/3} \frac{G A^2 m_p^2}{d}. \quad (19.9)$$

Cette énergie potentielle augmente plus vite que le nombre de constituants dans le système.

A ce stade, une question se pose naturellement : quel est le nombre critique d'atomes N_c au dessus duquel l'énergie gravitationnelle devient plus grande que l'énergie électrostatique ? Pour N plus petit que N_c , on peut avoir confiance dans le calcul de d à partir d'arguments prenant en compte uniquement les interactions électrostatiques, ce qui conduit à d de l'ordre de quelques rayons de Bohr a_1 . Pour N plus grand que N_c , l'interaction gravitationnelle est dominante, et on doit déterminer d de manière différente.

Le nombre critique N_c correspond au cas où les deux énergies (19.7) et (19.9) sont égales :

$$N_c^{2/3} = \frac{E_{\text{atome}} d}{GA^2 m_p^2}.$$

Dans ce contexte, l'énergie E_{atome} pertinente est l'énergie des k électrons de valence ($k \sim 1$ à 4), dont la position moyenne détermine la taille atomique d . Par conséquent nous prenons $E_{\text{atome}} \sim kE_I$ comme valeur typique et nous obtenons :

$$N_c \sim \frac{k^{3/2}}{A^3} N_0 \quad \text{avec} \quad N_0 = \left(\frac{d}{2a_1} \right)^{3/2} \left(\frac{\alpha}{\alpha_G} \right)^{3/2}. \quad (19.10)$$

Le fait que N_0 soit une fonction du rapport des constantes sans dimension α/α_G était bien sûr prévisible, mais l'exposant $3/2$, dû au principe de Pauli, l'était moins. En insérant les valeurs numériques de α et α_G , et en prenant $d \sim 4a_1$ comme valeur typique de la distance interatomique, nous obtenons $N_0 \sim 4 \cdot 10^{54}$. Le rayon critique correspondant et la masse associée sont :

$$R_c = d \left(\frac{3N_c}{4\pi} \right)^{1/3} \sim 2,5 a_1 N_c^{1/3}, \quad (19.11)$$

$$M_c = AN_c m_p = \frac{k^{3/2}}{A^2} M_0, \quad (19.12)$$

où :

$$M_0 = m_p N_0 \simeq 6 \cdot 10^{27} \text{ kg} \sim 3 \cdot 10^{-3} M_\odot.$$

La quantité $M_\odot$ est la masse du soleil : $M_\odot = 2 \cdot 10^{30} \text{ kg}$. Il est instructif de comparer ces ordres de grandeur à des objets de notre voisinage.

- La planète Jupiter est composée principalement d'hydrogène ($A = 1, k = 1$) et sa masse est de $1,9 \cdot 10^{27} \text{ kg}$, du même ordre que M_c .
- La Terre est composée de matière ferreuse $A \sim 50$ (on notera que la masse molaire de la silice SiO_2 est très proche de la masse atomique du fer) et sa masse est $6,0 \cdot 10^{24} \text{ kg}$. En prenant $k = 2$ comme valeur typique, nous trouvons $M_c \sim 7 \cdot 10^{24} \text{ kg}$, du même ordre que la masse de notre planète.

Les forces gravitationnelles jouent donc un rôle prépondérant dans la cohésion de ces planètes. Toutefois, elles ne submergent pas les forces coulombiennes qui continuent d'agir de façon importante dans la structure de la matière, aussi bien dans l'écorce que dans le cœur de ces planètes.

2.3 Etat fondamental d'un objet gravitationnel

Nous venons de montrer que l'énergie gravitationnelle domine l'énergie électrostatique pour des objets suffisamment gros. En particulier, la distance moyenne entre atomes voisins peut être réduite par rapport à la valeur trouvée pour un objet plus petit, puisque les forces gravitationnelles peuvent être

à l'origine d'une compression sensiblement plus grande que la pression de Schrödinger. Le but de ce paragraphe est d'indiquer comment décrire ce type d'objets, et comment évaluer la taille et l'énergie de leur état fondamental.

Considérons N noyaux de masse atomique A , entourés par kN électrons de valence (comme dans ce qui précède, k est compris entre 1 et 4). Aux densités usuelles de la matière, seuls les électrons de valence sont délocalisés. Les $Z - k$ électrons internes sont attachés à chaque noyau qui forme, avec eux, un noyau effectif de masse AM et de charge k . Nous considérerons en § 3 une situation (naine blanche) où tous les Z électrons sont délocalisés.

Les remarques suivantes sont importantes :

1. Puisque les électrons sont des fermions, l'extension spatiale de leur fonction d'onde est contrainte par les relations de Heisenberg-Pauli (19.2) et (19.3).
2. La neutralité électrique locale impose que la répartition spatiale de ces noyaux soit la même que celle des électrons, quelle que soit leur nature statistique (bosons ou fermions).
3. Puisque les noyaux sont confinés dans le même volume que les électrons, tout en étant beaucoup plus lourds qu'eux, l'énergie cinétique des noyaux est beaucoup plus petite que l'énergie cinétique électronique. L'énergie cinétique du système est donc en bonne approximation égale à l'énergie cinétique des électrons.
4. Par hypothèse, l'énergie potentielle est dominée par l'interaction gravitationnelle entre les noyaux.

L'hamiltonien s'écrit donc en première approximation :

$$\hat{H} \simeq \sum_{i=1}^{kN} \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{GA^2 m_p^2}{\hat{r}_{ij}} .$$

Intéressons-nous à un objet sphérique de rayon R et de densité spatiale uniforme. Comme dans (19.9), l'énergie gravitationnelle est donnée par $-(3/5)GM^2/R$, où $M = NAm_p$ est la masse totale :

$$\langle H \rangle \sim kN \frac{\langle p^2 \rangle}{2m_e} - \frac{3}{5} \frac{GM^2}{R} . \quad (19.13)$$

Utilisons maintenant (19.2) pour relier $\langle p^2 \rangle$ et R . Nous remarquons d'abord qu'on a $\langle r^2 \rangle = 3R^2/5$ pour une distribution uniforme à l'intérieur d'une sphère de rayon R . Ensuite, nous supposons que l'inégalité (19.2) est saturée³ et nous minimisons l'énergie totale (19.13) par rapport à R . Cela donne la valeur approchée du rayon :

$$R \sim 3 a_1 \frac{\alpha}{\alpha_G} \frac{k^{5/3}}{A^2 N^{1/3}} \sim R_c \left(\frac{N_c}{N} \right)^{1/3} , \quad (19.14)$$

³Pour une distribution uniforme dans une sphère, on vérifie aisément que l'inégalité (19.3) est moins contraignante (et donc moins utile) que (19.2).

où N_c et R_c sont définis en (19.10) et (19.11) (comme dans ce qui précède, nous prenons $d = 4a_1$ et $k = 2$). L'énergie correspondante vaut :

$$E_{\text{grav.}} = \langle H \rangle_{\min} \sim 0,2 E_I \frac{A^4 N^{7/3}}{k^{5/3}} \left(\frac{\alpha_G}{\alpha} \right)^2 .$$

Rappelons que ce résultat n'est valable que pour des objets suffisamment gros, de sorte que l'énergie électrostatique $E_{\text{élec.}}$ des électrons de valence peut être négligée. Cette approximation $E_{\text{élec.}} \ll E_{\text{grav.}}$ est correcte si le nombre d'atomes N dépasse le nombre critique N_c .

Pour résumer, la variation de la taille d'un objet céleste avec le nombre d'atomes N est relativement complexe. Pour N notablement plus petit que N_c (donné en (19.10)), la taille R croît comme $N^{1/3}$, la distance entre atomes voisins restant constante de l'ordre de quelques rayons de Bohr. Ensuite pour $N \sim N_c$, la taille passe par un maximum de l'ordre du rayon critique R_c (voir (19.11)). Pour des nombres d'atomes encore plus grands, la taille décroît comme $N^{-1/3}$ (cf. 19.14), car les forces gravitationnelles deviennent dominantes. Nous verrons dans la section suivante comment cette image doit être complétée pour décrire des objets très massifs, comme les étoiles naines blanches et les étoiles à neutrons.

2.4 Liquéfaction d'un solide et hauteur des montagnes

Même pour un objet céleste relativement petit, dans lequel les interactions gravitationnelles ne sont pas fortement dominantes, la force de gravitation peut avoir un impact très notable sur la forme de cet objet. Une montagne sur cet objet céleste (une planète ou un astéroïde) ne peut pas être trop haute, sinon la base de la montagne se fluidifie. En effet, il peut être énergétiquement favorable d'avoir une réduction de la hauteur de la montagne, l'énergie potentielle correspondante étant convertie en chaleur latente de fusion de la roche située à la base de la montagne.

Pour liquéfier une fraction donnée d'un solide, contenant δN atomes, on doit fournir une énergie typique de $10^{-2} E_I \times \delta N$; plus précisément, l'énergie nécessaire par atome est une petite fraction ($\sim 5\%$) de l'énergie de liaison de l'atome au solide, qui est elle-même une petite fraction ($\sim 20\%$) de l'énergie de Rydberg.

Considérons d'abord une montagne terrestre, que nous supposons cylindrique pour simplifier (cf. fig. 19.1). L'énergie potentielle gagnée en réduisant la hauteur de la montagne est $\delta E_p = \delta M g H$, où $\delta M = A m_p \delta N$ représente la masse qui a été liquéfiée. Cette réduction de hauteur est favorable énergétiquement si δE_p est plus grand que l'énergie δE_ℓ nécessaire pour liquéfier la masse δM : $\delta E_\ell = 10^{-2} E_I \delta N$. Ce processus se produira jusqu'à ce que la hauteur soit réduite à une valeur H telle que :

$$A m_p g H \leq 10^{-2} E_I . \quad (19.15)$$

Pour la Terre, $A \sim 50$, et la hauteur critique ainsi calculée est de $H \sim 27$ km,

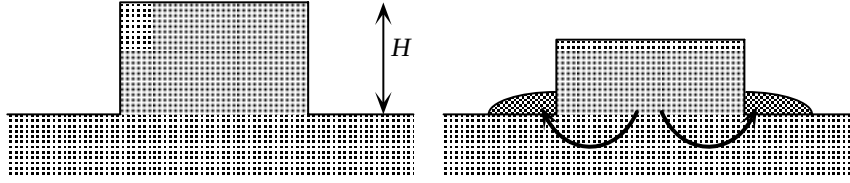


FIG. 19.1: En suivant un argument proposé par V. Weisskopf, on peut montrer qu'une montagne n'est stable que si elle n'est pas trop haute. Sinon, il est énergétiquement favorable de convertir une fraction de l'énergie potentielle de la montagne en énergie de liquéfaction de la roche située à sa base.

alors que la hauteur réelle des montagnes les plus hautes est ~ 10 km. L'accord entre ces ordres de grandeur est remarquable, compte tenu de la simplicité de notre modèle.

Nous pouvons généraliser ces résultats à d'autres planètes, et relier la hauteur maximale H au rayon R de la planète. La gravité à la surface de la planète est :

$$g = \frac{GM}{R^2} ,$$

où $M = AN m_p$ est la masse de la planète. Le nombre total d'atomes N est donné par $4\pi R^3/3 = Nd^3$. En supposant $d \sim 4 a_1$, nous obtenons à partir de (19.15) la relation entre R et la hauteur maximale des montagnes H :

$$HR \sim 0,1 a_1^2 \frac{1}{A^2} \frac{\alpha}{\alpha_G} . \quad (19.16)$$

Notre modèle prévoit donc que la hauteur maximale des montagnes sur une planète est inversement proportionnelle au rayon de la planète. C'est bien le cas pour Mars, où les montagnes sont deux fois plus hautes que sur Terre. Ce n'est pas le cas pour la Lune, probablement parce que l'activité tectonique n'y a pas été suffisante pour y créer des montagnes appréciables. Sinon, la hauteur de ces montagnes pourrait atteindre ~ 60 km.

Finalement, nous pouvons calculer à partir de (19.16) la taille minimale que doit avoir une planète pour que sa forme soit sphérique, c'est-à-dire pour que $H \leq R$. Cela se produit pour un rayon critique donné par :

$$R \sim 0,3 a_1 \frac{1}{A} \left(\frac{\alpha}{\alpha_G} \right)^{1/2} . \quad (19.17)$$

On trouve $R \sim 350$ km pour $A = 50$, ce qui est en accord intéressant avec l'observation puisque les plus petits astéroïdes sphériques connus ont un diamètre de l'ordre de 400 à 700 km, alors que le satellite de Jupiter Amalthée, de 250 km de diamètre, est clairement non sphérique.

Nous retrouvons ainsi un autre exemple montrant comment la compétition entre les forces électromagnétiques et gravitationnelles, jointe au principe de

Pauli, gère l'état de la matière à toutes les échelles, et cela jusqu'aux dimensions des objets astronomiques eux-mêmes.

3 Naines blanches, étoiles à neutrons, et catastrophe gravitationnelle

Le soleil brûle tranquillement son hydrogène et le transforme en hélium. Dans 5 milliards d'années, le combustible sera épuisé et il n'y aura plus de pression thermique pour équilibrer la pression gravitationnelle. Le système implosera jusqu'à atteindre une température et une densité permettant l'allumage des réactions thermonucléaires de fusion de l'hélium en carbone et en oxygène : $3\ ^4\text{He} \rightarrow\ ^{12}\text{C}$ et $4\ ^4\text{He} \rightarrow\ ^{16}\text{O}$. A l'issue de cette nouvelle phase de combustion, beaucoup plus brève ($\sim 10^8$ années), un nouvel effet apparaîtra, qui empêchera l'allumage des réactions de fusion ultérieures du carbone et de l'oxygène en ^{23}Na , ^{28}Si et ^{31}P , puis de ces derniers en ^{56}Fe , noyau le plus solidement lié. En effet, la densité sera alors si grande que la pression quantique du gaz dégénéré formé par les électrons bloquera l'effondrement gravitationnel. Le système sera alors une naine blanche, astre mort dont le seul destin est de perdre sa chaleur par rayonnement. Pour des masses supérieures à $m_\odot$, l'étoile peut atteindre les stades ^{28}Si ou ^{56}Fe .

Toutes les étoiles ne terminent pas leur vie comme des naines blanches. Au-delà d'une valeur critique pour la masse finale de l'étoile, dite masse de Chandrasekhar, la pression du gaz d'électrons dégénéré ne peut plus lutter contre la gravitation, et une catastrophe gravitationnelle s'ensuit qui mène à l'explosion d'une supernova et à la formation en son cœur d'une étoile à neutrons.

Les naines blanches ont une masse de l'ordre de $M_\odot$, une taille de l'ordre de celle de la Terre (soit $0,01\ R_\odot \sim 10^4\text{ km}$) et une densité 10^6 g cm^{-3} (soit 10^6 fois la densité usuelle). Les étoiles à neutrons sont des objets beaucoup plus compacts, avec une masse $\sim M_\odot$ et un rayon $\sim 10\text{ km}$. La densité peut alors atteindre 10^{15} g cm^{-3} . Nous souhaitons retrouver ces ordres de grandeur.

3.1 Naines blanches et masse de Chandrasekhar

Considérons N noyaux de masse Am_p et de charge Z , entourés par NZ électrons. Comme au paragraphe § 2.3, les termes dominants dans l'énergie totale du système sont les suivants :

1. L'énergie potentielle E_p est essentiellement l'énergie d'attraction gravitationnelle entre les noyaux. En considérant pour simplifier un objet sphérique de rayon R et de densité spatiale uniforme, nous prenons :

$$E_p = -\frac{3}{5} \frac{GM^2}{R},$$

où $M = NA m_p$ est la masse de l'étoile.

2. L'énergie cinétique E_c est celle des électrons qui peuvent être relativistes⁴ :

$$E_c = \sum_{i=1}^{NZ} \sqrt{p_i^2 c^2 + m_e^2 c^4} \quad \Rightarrow \quad \langle E_c \rangle \sim NZc \sqrt{\langle p^2 \rangle + m_e^2 c^2} .$$

Comme nous l'avons vu plus haut, la moyenne du carré de l'impulsion $\langle p^2 \rangle$ est bornée inférieurement en raison du confinement des électrons dans le volume $V = 4\pi R^3/3$ de l'étoile. Cela entraîne une compétition entre les forces gravitationnelles, qui tendent à diminuer R , et le terme de pression quantique qui tend à l'augmenter. Dans le domaine d'énergie que nous souhaitons explorer, le mouvement des électrons peut devenir relativiste et l'inégalité (19.2) que nous avons démontrée au chapitre 16 à partir d'un raisonnement non relativiste, n'est plus un résultat exact. Cependant nous pouvons toujours considérer que chaque électron est confiné dans un volume $v = 2V/(NZ)$ (le facteur 2 est dû à la dégénérescence de spin), et nous pouvons prendre :

$$\langle p^2 \rangle \simeq \frac{\pi^2 \hbar^2}{v^{2/3}} . \quad (19.18)$$

Pour un gaz parfait de fermions, l'énergie cinétique totale trouvée dans cette approximation diffère de moins de 10% du résultat exact dans les deux limites non-relativiste et ultra-relativiste⁵.

Le rayon R de l'étoile et la moyenne du carré de l'impulsion $\langle p^2 \rangle$ peuvent être obtenus en minimisant l'énergie totale $E_p + E_c$, compte tenu de la contrainte (19.18) reliant ces deux quantités. Un calcul utilisant $\langle p^2 \rangle$ comme paramètre variationnel et très similaire à celui de § 2.3 conduit à :

$$\frac{\langle p^2 \rangle}{\langle p^2 \rangle + m_e^2 c^2} = \left(\frac{M}{M_{\text{Ch}}} \right)^{4/3} , \quad (19.19)$$

où nous avons introduit la masse de Chandrasekhar M_{Ch} :

$$M_{\text{Ch}} \sim \frac{4}{\alpha_G^{3/2}} \frac{Z^2}{A^2} m_p . \quad (19.20)$$

Nous constatons que l'équation (19.19) n'admet une solution que si la masse M est plus petite que la masse de Chandrasekhar. Pour $A = 2Z$ (ce qui est le cas pour le carbone et l'oxygène), la masse de Chandrasekhar est $M_{\text{Ch}} \sim 3,8 \cdot 10^{30}$ kg, c'est à dire 1,9 fois la masse du soleil. Pour des masses plus grandes que la masse de Chandrasekhar, la pression de Fermi du gaz d'électrons ne peut pas compenser la pression gravitationnelle : le système est instable et subit un effondrement gravitationnel.

⁴Voir J.L. Basdevant and S. Boukraa, Z. Phys. **C28**, 413 (1985), **C30**, 103 (1986) et références incluses, pour une discussion des propriétés de l'opérateur $\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$ dans l'équation de Schrödinger.

⁵Voir par exemple K. Huang, *Statistical Physics*, (Wiley, New-York, 1963).

Cet effondrement provient d’une propriété simple des gaz de Fermi dégénérés. Dans le domaine non-relativiste, la pression P du gaz de Fermi est reliée à la densité ρ par la loi $P \propto \rho^{5/3}$. Cela permet toujours de compenser la pression gravitationnelle qui varie comme $P_{\text{grav}} \propto \rho^{4/3}$, pourvu que la densité soit assez grande. Si les conditions sont telles que le gaz de Fermi devient relativiste, la pression de Fermi varie alors comme $P \propto \rho^{4/3}$, et il existe une valeur de la masse au dessus de laquelle la pression gravitationnelle prédomine et le système s’effondre.

Pour une masse plus petite que la masse de Chandrasekhar, le rayon d’équilibre est donné dans le cadre de notre modèle par :

$$R = R_{\text{Ch}} \left(\frac{M_{\text{Ch}}}{M} \right)^{1/3} \left(1 - \left(\frac{M}{M_{\text{Ch}}} \right)^{4/3} \right)^{1/2}, \quad (19.21)$$

où nous avons posé :

$$R_{\text{Ch}} \sim 2,5 \frac{Z}{A} \frac{1}{\sqrt{\alpha_G}} \frac{\hbar}{m_e c} \quad (\sim 6\,300 \text{ km pour } A = 2Z) .$$

Ce résultat est en bon accord avec les prédictions obtenues par des traitements plus élaborés. La valeur prédite pour M_{Ch} est alors $1,4 M_{\odot}$. Pour une masse relativement faible ($M \ll M_{\text{Ch}}$), nous retrouvons la loi d’échelle $R \propto N^{-1/3}$ du traitement non relativiste de la section § 2.3 :

$$R \sim 7800 \text{ km} \times \left(\frac{M_{\odot}}{M} \right)^{-1/3} \quad \text{pour } A = 2Z. \quad (19.22)$$

Considérons par exemple l’étoile de van Maanen, qui fut une des premières naines blanches découvertes : son rayon est $\sim 8900 \text{ km}$ (78 fois plus petit que le rayon du soleil) et sa masse est $0,68 M_{\odot}$, en bon accord avec (19.22) .

Le rayon d’équilibre (19.21) est une fonction décroissante de la masse de la naine blanche et tombe à zéro quand la masse approche la masse de Chandrasekhar. Par conséquent, les naines blanches les plus massives correspondent à des électrons ultra-relativistes et elles ont toutes la même masse M_{Ch} .

3.2 Les étoiles à neutrons

A plus grande densité, il devient énergétiquement favorable aux protons de capturer les électrons suivant la réaction inverse de la désintégration du neutron $p + e^- \rightarrow n + \nu$. Les neutrinos s’échappent de l’étoile qui devient une étoile à neutrons.

Les étoiles à neutrons (pulsars) découvertes dans les années 1960 sont de gigantesques noyaux (au sens de la physique nucléaire) formés de neutrons, liés par la force gravitationnelle et « empilés » les uns contre les autres à des distances nucléaires $\sim 1 \text{ fm}$. La taille de ces objets est de l’ordre de 10 km , leur masse de l’ordre de la masse solaire $m_{\odot}$, leur densité de l’ordre de 10^{14} à $10^{15} \text{ g cm}^{-3}$.

En suivant une procédure très similaire à celle du paragraphe précédent (§ 3.1), nous supposons que les termes dominants dans l'énergie d'une étoile à neutrons sont :

1. l'énergie potentielle E_p , dominée par l'attraction gravitationnelle. En supposant pour simplifier une distribution uniforme des N neutrons, nous prenons comme dans ce qui précède :

$$E_p = -\frac{3}{5} \frac{GN^2 m_p^2}{R} ;$$

2. l'énergie cinétique relativiste des neutrons :

$$E_c = \sum_{i=1}^N \sqrt{p_i^2 c^2 + m_p^2 c^4} \quad \Rightarrow \quad \langle E_c \rangle \sim N c \sqrt{\langle p^2 \rangle + m_p^2 c^2} .$$

Minimisons maintenant l'énergie totale $E_p + E_c$. Comme les neutrons sont des fermions, l'équation (19.18) qui relie $\langle p^2 \rangle$ et R est encore valable. En prenant $\langle p^2 \rangle$ comme paramètre variationnel, on trouve que l'énergie minimale est obtenue pour :

$$\frac{\langle p^2 \rangle}{\langle p^2 \rangle + m_p^2 c^2} = \left(\frac{N}{N_1} \right)^{4/3} \quad \text{avec} \quad N_1 \sim \frac{4}{\alpha_G^{3/2}} \sim 9 \cdot 10^{57} .$$

Comme dans le cas d'une naine blanche, cette équation n'admet une solution que si le nombre de neutrons est inférieur à un nombre critique N_1 . Dans ce cas, le rayon de l'étoile est donné par :

$$R = R_1 \left(\frac{N_1}{N} \right)^{1/3} \left(1 - \left(\frac{N}{N_1} \right)^{4/3} \right)^{1/2} ,$$

avec :

$$R_1 \sim 2,5 \frac{\hbar}{m_p c} \frac{1}{\sqrt{\alpha_G}} \sim 7 \text{ km} .$$

Les neutrons ont une vitesse moyenne proche de c , et la masse $M_{\text{étoile}}$ de l'étoile diffère sensiblement de la masse Nm_p de ses constituants. La masse $M_{\text{étoile}}$ est obtenue à partir de l'énergie totale ($E_p + E_c = M_{\text{étoile}} c^2$), ce qui donne :

$$M_{\text{étoile}} = Nm_p \left(1 - \left(\frac{N}{N_1} \right)^{4/3} \right)^{1/2} .$$

La masse est maximale quand $N \sim 0,7 N_1$ et vaut alors :

$$M_{\text{étoile}}^{\text{max}} \sim 6,5 \cdot 10^{30} \text{ kg} \sim 3 M_{\odot} , \quad (19.23)$$

ce qui correspond à un rayon de $\sim 5 \text{ km}$.

Au dessus du nombre critique N_1 , une *catastrophe gravitationnelle* se produit : l'additivité des forces gravitationnelles provoque une énergie de liaison supérieure en valeur absolue à l'énergie de masse des particules. Si, dans son évolution compliquée que nous ne décrivons pas (neutronisation de la matière lors de l'absorption des électrons par les protons pour donner des neutrons), le système peut perdre de l'énergie (en rayonnant des neutrinos), il risque de tomber dans cet état fondamental « catastrophique » où une nouvelle physique s'applique, et devient un trou noir.

On peut raffiner ce modèle extrêmement simple, en prenant en particulier en compte le profil de densité inhomogène à l'intérieur de l'étoile. La théorie, qui est due à Landau, Oppenheimer et Volkov, conduit à une masse critique très proche de (19.23).

Pour en savoir plus

- V.F. Weisskopf, *Of Atoms, Mountains and Stars : A Study in Qualitative Physics*, Science **187**, p. 605 (1975) ;
- M. Eberhardt, *Pourquoi les objets se cassent-ils ?*, Pour la Science, septembre 1999, p. 66.
- E. Salpeter, *Dimensionless ratios and Stellar Structure*, dans *Perspectives in Modern Physics*, R.E. Marshak editor (Wiley, New-York, 1966) ;
- C. Kittel, *Introduction to solid state physics* (Wiley, New-York, 1966).
- S. Weinberg, *Gravitation and Cosmology* (Wiley, New-York, 1972).

Chapitre 20

Historique de la mécanique quantique

Horresco referens
(Je frémis en le racontant).
Virgile, L'Enéide

1 L'origine des concepts quantiques

La première rencontre de la physique avec le monde quantique aurait pu se produire n'importe où : en approfondissant la structure de l'atome, ou bien son spectre, ou encore les propriétés des corps solides. Il s'est trouvé qu'elle est survenue à propos d'un problème qui peut paraître moins fondamental : le spectre du rayonnement issu d'un four, appelé rayonnement du corps noir.

La loi du rayonnement de Planck. Le problème posé était le suivant. Soit une enceinte à température T qui contient du rayonnement ; comment trouver la distribution en fréquence $u(\nu, T)$ de la densité d'énergie de ce rayonnement ? Ce fut l'un des résultats les plus remarquables de Kirchhoff de démontrer, comme conséquence du deuxième principe de la thermodynamique, que $u(\nu, T)$ ne dépend pas de la forme ou de la composition chimique de l'enceinte, et qu'il s'agit d'une fonction universelle.

En 1900, Lord Rayleigh établit qu'en physique classique, on a nécessairement $u(\nu, T) = 8\pi\nu^2 k_B T / c^3$. Ce résultat révèle une incohérence profonde de la physique classique puisque l'énergie totale du rayonnement $\int u \, d\nu$ est alors infinie. Expérimentalement, on trouve que l'expression de Lord Rayleigh est bien vérifiée aux basses fréquences, mais on observe aux très hautes fréquences la loi de Paschen et Wien, $u = \alpha\nu^3 e^{-\beta \nu/T}$, où α et β sont des constantes.

En 1900, Max Planck découvre empiriquement une formule d'interpolation entre ces deux régimes où entre en jeu une constante fondamentale h :

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad . \quad (20.1)$$

Cette formule, qui est en parfait accord avec l'expérience, a d'abord été obtenue de manière empirique. Planck parvint à la justifier par des considérations

statistiques en faisant l'hypothèse que la matière se comporte comme un ensemble d'oscillateurs parfaits, et que l'énergie émise ou absorbée par un oscillateur de fréquence ν est, à un instant donné, égale à un multiple entier d'un « quantum » $h\nu$. C'est la première « quantification », mais sa signification était obscure.

Les photons. En 1905, Einstein, dans une analyse critique de la démarche de Planck, concernant notamment l'émission et l'absorption de lumière, introduit le concept du photon qui permet également d'expliquer les règles auxquelles obéit l'effet photoélectrique. Grâce au photon, Einstein avait pu donner une raison d'être beaucoup plus claire à la loi de Planck. Par ailleurs, il présentait pour la première fois la double manifestation, ondulatoire et corpusculaire, des propriétés de la lumière.

2 Le spectre atomique

La période suivante, dans l'élaboration de la physique quantique, est marquée par une question beaucoup plus proche des fondements. Il s'agit de l'interprétation du spectre des atomes.

Régularités empiriques dans les spectres. Après d'intenses recherches expérimentales et des analyses poussées, on avait abouti, entre 1885 et 1908, à un ensemble de résultats empiriques concernant la distribution des raies spectrales que l'on peut résumer ainsi :

1. Les fréquences propres d'émission des atomes sont des différences de « termes spectraux » :

$$\nu_{m,n} = A_m - A_n , \quad (20.2)$$

(Rydberg, Ritz) où A_n est une fonction d'un nombre entier n , qu'on appelle pour la première fois *nombre quantique*.

2. Pour les atomes hydrogénoïdes, on a $A_n = K/n^2$ (Balmer). D'autres formules empiriques, analogues mais moins simples, étaient dues à Rydberg pour les atomes alcalins, avec la même constante K .

La structure de l'atome. En 1903, J.J. Thomson avait élaboré un modèle de l'atome en « plum-cake ». Il supposait que dans une distribution sphérique étendue et continue de charge positive, les électrons, élastiquement liés, émettaient ou absorbaient le rayonnement à des fréquences caractéristiques.

Cependant, en 1908, Marsden et Geiger, en bombardant des atomes d'or avec des particules α d'énergie ~ 4 MeV issues d'une source radioactive, observèrent que certaines particules α étaient fortement déviées, jusqu'à 150 degrés, contrairement à la théorie de Thomson qui ne prévoyait que de faibles déflexions. Rutherford comprit que ces expériences ne pouvaient être expliquées quantitativement que par un modèle diamétralement opposé à celui de J.J. Thomson. Rutherford conçut un modèle « planétaire » dans lequel un

noyau central positif contient l'essentiel de la masse, et les électrons tournent autour du noyau sous l'effet de l'attraction coulombienne.

L'atome de Bohr. En 1913, un pas décisif est franchi par Niels Bohr pendant son séjour chez Rutherford à Manchester. Il postule l'existence d'états d'énergie discrets dans lesquels l'électron demeure sans rayonner. Le rayonnement s'effectue totalement et brusquement quand l'électron passe d'un niveau stationnaire d'énergie E_n à un autre niveau d'énergie E_m en émettant un photon d'énergie $h\nu$. Par conservation de l'énergie, on a donc :

$$h\nu = E_n - E_m \quad . \quad (20.3)$$

Pour calculer les énergies E_n , il postule une « restriction quantique » sur les trajectoires classiques, à savoir que l'action le long d'une trajectoire est un multiple entier de h : $\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r} = nh$. En appliquant cela à des trajectoires circulaires, Bohr obtient pour l'hydrogène :

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e q^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2 n^2} \quad , \quad (20.4)$$

formule en accord étonnant avec l'expérience, et qui ne fait intervenir que des constantes physiques fondamentales (q et m_e , charge et masse de l'électron, et h).

Bohr et toute la physique bénéficièrent-là d'un gros coup de chance. On sait maintenant que ce raisonnement ne pouvait déterminer E_n que pour n grand (cas où la trajectoire devient semi-classique). Par miracle, dans le cas de l'hydrogène, cette formule reste vraie pour n petit, mais il fallut attendre l'équation de Schrödinger pour s'en rendre compte. On peut se demander ce qu'aurait été l'histoire de la mécanique quantique sans cet heureux accident.

La validité de (20.4) devait être confirmée lorsque Bohr identifia la véritable origine de raies observées dans le spectre de l'étoile ζ Puppis et attribuées alors à l'hydrogène : elles étaient dues à l'hélium ionisé He^+ . Mais ce furent surtout les expériences de Franck et Hertz (1914-1919) qui confirmèrent l'aspect le plus révolutionnaire de la théorie, l'existence des états stationnaires.

La vieille théorie des quanta. La découverte de Bohr devait être développée principalement par Arnold Sommerfeld et ses disciples, dans ce qu'on appelle la vieille théorie des quanta. C'était une théorie très savante en ce qu'elle utilisait toutes les ressources de la mécanique analytique en supposant, pour tout couple de variables conjuguées de Lagrange, la « quantification » de l'intégrale curviligne $\oint p dq = nh$. Mais il était impossible de rééditer à si peu de frais le succès initial de Bohr, et, en 1925, la « théorie quantique » était, du point de vue méthodologique, un compendium inextricable d'hypothèses, de principes, de théorèmes et de recettes de calcul. C'était une version savante de l'ignorance et non une théorie.

3 Le spin

La règle de quantification du moment cinétique avait été découverte empiriquement par Ehrenfest en juin 1913, *avant* le modèle de Bohr. Ehrenfest avait considérablement amélioré la théorie d'Einstein et Stern sur la chaleur spécifique des gaz diatomiques. Il supposait que l'énergie de rotation de ces molécules était quantifiée sous une forme semblable à celle proposée par Planck pour des oscillateurs : $E_{\text{rot}} = I(2\pi\nu_n)^2/2 = nh\nu_n/2$ où n est un entier et I le moment d'inertie de la molécule. Cette formule peut être réécrite sous les formes équivalentes $\nu_n = n\hbar/(2\pi I)$ (quantification des fréquences de rotation), ou encore $E_{\text{rot}} = n^2\hbar^2/(2I)$ qui montre la quantification du carré du moment cinétique. En juillet 1913, dans son article sur l'atome d'hydrogène, Niels Bohr parvenait à la même conclusion sur le carré du moment cinétique. Dans la théorie de Bohr-Sommerfeld, le moment cinétique d'une particule doit avoir en projection sur un axe z donné, une valeur $L_z = m\hbar$, où m est un nombre entier compris entre $-\ell$ et $+\ell$, la valeur de l'entier ℓ étant une caractéristique du niveau atomique.

Pour mettre cette curieuse prévision à l'épreuve, Otto Stern entreprit une longue série d'expériences qui devait aboutir, en 1921, à l'expérience de Stern et Gerlach (cf. chapitre 8). L'observation de la séparation en deux pinceaux du faisceau initial d'atomes d'argent, était le premier exemple d'une expérience montrant que la quantification pouvait concerner les *trajectoires* des particules. C'était pour certains un triomphe de la vieille théorie des quanta.

Bien entendu, les choses étaient plus subtiles et la découverte du spin de l'électron est une histoire tumultueuse et fascinante. La première étape décisive fut franchie par Pauli. Le problème qu'il se posait était de comprendre pourquoi les électrons d'un atome complexe se répartissent en « couches » et non dans le même état fondamental, ce qui minimiserait l'énergie. Il proposa son « principe d'exclusion » en 1924. Les états des électrons ne sont pas caractérisés seulement par trois nombres quantiques (n, ℓ, m) mais par quatre (n, ℓ, m, m_s) où le quatrième nombre quantique, $m_s = \pm 1$, est une « grandeur quantique par essence sans aucun analogue classique ». Le principe d'exclusion dit qu'il ne peut pas y avoir plus d'un électron par état de nombres quantiques donnés.

L'interprétation de ce nouveau nombre quantique devait être fournie, en 1925, par Uhlenbeck et Goudsmit. Ils supposèrent que l'électron a un moment cinétique propre, auquel est associé un moment magnétique propre. Les deux valeurs possibles de la projection de ce moment cinétique sur un axe sont $\pm\hbar/2$. Les deux valeurs correspondantes de la projection du moment magnétique associé sur un axe sont $\pm q\hbar/2m_e$. Cette hypothèse permettait notamment d'expliquer l'effet Zeeman « anormal », qui avait été pendant 25 ans un véritable défi intellectuel lancé à la communauté scientifique.

4 La mécanique quantique matricielle

En cette même année 1925, la vieille théorie des quanta fit place à la mécanique quantique. L'hypothèse fondamentale de Heisenberg fut de rejeter les notions classiques de position et d'impulsion d'un électron, qu'aucune expérience ne pouvait alors mesurer directement, pour s'intéresser aux grandeurs accessibles : la position et l'intensité des raies spectrales. Le problème qui se posait alors à Heisenberg n'était plus de deviner la solution d'un problème quantique particulier, mais de trouver la structure mathématique propre à l'ensemble des phénomènes quantiques.

Son premier effort se porta sur la cinématique quantique ou, si l'on préfère, sur la nature mathématique des quantités physiques. En physique classique, la position $X(t)$ d'une particule en mouvement périodique de fréquence ν_0 peut être analysée en série de Fourier sous la forme

$$X(t) = \sum X_n e^{-2\pi i n \nu_0 t} . \quad (20.5)$$

Or, constate Heisenberg, on observe des fréquences quantiques ν_{nm} de la forme :

$$h\nu_{nm} = E_n - E_m , \quad (20.6)$$

plus complexes dans leur forme que les fréquences de Fourier $n\nu_0$. Heisenberg postule que, puisque deux indices (n, m) sont nécessaires pour caractériser les fréquences, l'ensemble des quantités physiques de base qui généralisent les coefficients de Fourier est un ensemble à deux indices $X_{nm}(t)$ dont la variation dans le temps est donnée par¹ :

$$X_{nm}(t) = X_{nm} e^{2\pi i \nu_{nm} t} . \quad (20.7)$$

Pour trouver les règles mathématiques (l'algèbre) de ces quantités, Heisenberg s'appuie sur la relation (20.6). En effet, si l'on associe à la quantité X^2 les coefficients de Fourier généralisés $(X^2)_{nm}$, il faut, pour satisfaire à (20.7), supposer la règle de « multiplication symbolique » :

$$(X^2)_{nm} = \sum_q X_{nq} X_{qm} , \quad (20.8)$$

puisque on a alors :

$$\begin{aligned} (X^2)_{nm}(t) &= \sum_q X_{nq}(t) X_{qm}(t) \\ &= \sum_q e^{i(E_n - E_q + E_q - E_m)t/\hbar} X_{nq} X_{qm} \\ &= e^{2\pi i \nu_{nm} t} (X^2)_{nm} . \end{aligned}$$

¹Nous sommes ici en « représentation de Heisenberg » (voir l'exercice 3 du chapitre 5). Dans ce point de vue, qui se déduit de la représentation de Schrödinger utilisée dans cet ouvrage par une transformation unitaire, les vecteurs d'états sont indépendants du temps et les observables varient dans le temps.

Comme Born devait le lui faire remarquer, cette multiplication symbolique est celle du calcul matriciel et les X_{nm} sont des matrices. Born devait d'ailleurs trouver rapidement la règle de commutation fondamentale entre les matrices X et P de coefficients X_{nm} et P_{nm} :

$$XP - PX = i \frac{h}{2\pi} I , \quad (20.9)$$

où I est la matrice identité, que Born appelle l'équation fondamentale de la *Quanten Mechanik*, une mécanique propre aux quanta.

La mécanique des matrices. La nouvelle mécanique quantique, ou mécanique des matrices, fut présentée en 1925 par Born, Heisenberg et Jordan. Elle postulait que les objets physiques fondamentaux sont des matrices du type $X = \{X_{nm}\}$. Les matrices associées à la position et à l'impulsion obéissent, par hypothèse, à la relation de commutation (20.9). L'énergie d'un système quantique a la même expression qu'en physique classique, mais elle doit être interprétée comme une relation entre matrices. De plus, la dérivée par rapport au temps d'une matrice quelconque A est donnée par l'hypothèse fondamentale de la dynamique quantique :

$$\dot{A} = -\frac{i}{h}(AH - HA) . \quad (20.10)$$

Considérons une particule de masse M dans un potentiel $V(X)$. En dérivant (20.7) par rapport au temps, on obtient :

$$(\dot{X})_{nm}(t) = \frac{2\pi i}{h} (E_n - E_m) X_{nm} e^{2\pi i \nu_{nm} t} .$$

L'énergie $H = P^2/2M + V$ étant indépendante du temps, elle doit être représentée par une matrice diagonale $(H)_{nm} = E_n \delta_{nm}$, d'où l'on tire la relation entre matrices :

$$\frac{P}{M} \equiv \dot{X} = \frac{i}{h}(H X - X H) ,$$

qui est un cas particulier de (20.10).

En octobre 1925, à partir de ces hypothèses bien définies, Pauli montrait que le formalisme conduit aux niveaux observés de l'atome d'hydrogène (c'est-à-dire que la matrice H a les bonnes valeurs propres E_n), y compris lorsque cet atome est plongé dans un champ électrique (effet Stark). Il devait également résoudre certains problèmes qui étaient restés inaccessibles à la vieille mécanique des quanta (comme le mouvement d'une particule dans un champ électrique et un champ magnétique croisés).

Le génie de Dirac. En juillet 1925, Heisenberg fait une conférence à Cambridge sur ses travaux, et Fowler pousse le jeune Dirac à les lire et les approfondir. Dirac, d'abord dubitatif, proclame avec flegme deux semaines plus tard qu'il y a là la clé de la mécanique quantique ! De fait, Dirac connaissait les algèbres non-commutatives et reconnut dans cette propriété l'essentiel de

la théorie de Heisenberg. Pour lui, rien ne dictant que les grandeurs physiques doivent être commutatives, il fallait tenter d'adapter les équations classiques à cette propriété fondamentale. En quelques mois, il construisit sa propre version de la mécanique quantique, indépendamment de l'école de Göttingen. Il comprit notamment la relation entre les commutateurs quantiques et les crochets de Poisson de la mécanique analytique.

En 1927, Darwin et Pauli montraient indépendamment comment le spin de l'électron s'introduit dans le formalisme. En 1928, Dirac proposait son équation relativiste qui explique naturellement le spin de l'électron.

5 La mécanique ondulatoire

L'hypothèse de de Broglie (1923). Parallèlement à la méthode matricielle, se développait la théorie ondulatoire. En 1923, dans la ligne des résultats de Compton, qui venait de montrer que les photons d'Einstein, d'énergie $E = h\nu$, possédaient également une impulsion $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, de Broglie propose d'associer systématiquement ondes et corpuscules. Il pose la relation fondamentale de proportionnalité entre l'impulsion et le vecteur d'onde de toute particule matérielle $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$.

L'équation de Schrödinger (1926). C'est le chimiste Victor Henri qui présente le travail de Louis de Broglie à Schrödinger en 1925. D'abord sceptique, mais poussé par l'enthousiasme d'Einstein à qui Paul Langevin avait communiqué la thèse de de Broglie, Schrödinger, après des essais infructueux sur une équation relativiste, donc raisonnable (appelée maintenant équation de Klein-Gordon), obtient dans une limite non-relativiste (« que je ne comprends pas », dit-il) sa célèbre équation. Dans une impressionnante série d'articles publiés en 1926, il résout quantité de problèmes : le calcul des niveaux de l'atome d'hydrogène comme problème aux valeurs propres, la théorie des perturbations, l'effet Stark, etc. Il établit cette même année l'équivalence de la mécanique ondulatoire et de la mécanique des matrices en développant les équations de la mécanique ondulatoire sur la base propre de l'énergie.

La confirmation expérimentale. En 1927, Davisson et Germer, mettant le point final à une longue étude commencée par Davisson en 1919, établissent l'existence de la diffraction des électrons dans un cristal. Ils vérifient ainsi le comportement ondulatoire de l'électron. G.P. Thomson, fils de J.J. Thomson, obtient la même année ce résultat par une technique expérimentale différente.

6 La formalisation

1926 Pour interpréter les expériences de collisions d'électrons, Born pose que $|\psi(\mathbf{r})|^2 d^3r$ est une probabilité. Il pose les bases de l'interprétation probabiliste des coefficients c_n dans le développement de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}) = \sum c_n \phi_n(\mathbf{r})$ sur une base complète de fonctions orthonormées.

- 1926 Dirac approfondit la structure de la théorie et introduit la « fonction $\delta(x)$ ».
- 1927 Hilbert et Nordheim clarifient les fondements mathématiques de la mécanique quantique. Introduction de l'espace de Hilbert, théorie générale des opérateurs.
- 1927 Von Neumann donne une formulation rigoureuse du spectre continu d'un opérateur qui évite l'utilisation de la distribution de Dirac δ , mais qui a l'inconvénient d'être plus lourde. Il introduit l'opérateur densité.

Avec ces derniers développements, les axiomes de la mécanique quantique étaient établis. La théorie était devenue mathématiquement cohérente et physiquement prédictive.

7 Quelques repères dans l'histoire récente

Nous nous restreignons ici aux découvertes en relation directe avec les phénomènes quantiques abordés dans cet ouvrage.

- 1927 Dirac quantifie le champ électromagnétique et explique ainsi complètement l'émission et l'absorption des photons par les atomes.
- 1928 Dirac propose une théorie relativiste de l'électron avec spin et prédit l'existence de l'antiélectron ou positron.
Bloch développe la théorie quantique de la conduction électrique dans les métaux.
Gamow, Gurney et Condon expliquent la radioactivité α par la traversée des barrières de potentiel par effet tunnel.
- 1930 Invention de la résonance magnétique par Rabi.
- 1931 Wigner applique la théorie des groupes à la mécanique quantique et clarifie les notions de spin, de parité et de renversement du sens du temps.
- 1932 Découverte du positron dans les rayons cosmiques par Anderson.
- 1938 Kapitza découvre la superfluidité de l'hélium, phénomène quantique à l'échelle macroscopique. London explique ce phénomène à partir de la condensation de Bose-Einstein.
- 1941 Théorie de Landau de la superfluidité.
- 1945 Bloch et Purcell découvrent indépendamment la résonance magnétique nucléaire .
- 1946 Etude des semi-conducteurs et invention du transistor (Bardeen, Brattain, Shockley).
Tomonaga propose un formalisme mathématique covariant relativiste pour les calculs de la théorie quantique des champs.
- 1947 Mesure du « déplacement de Lamb » des niveaux $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$ de l'atome d'hydrogène, qui résulte en un écart qui n'est pas décrit par l'équation de Dirac.
- 1948 Kusch mesure avec précision le moment magnétique de l'électron : il trouve une valeur légèrement différente de celle que prédit l'équation de

Dirac.

- 1949 Mise au point de l'électrodynamique quantique, qui englobe tous les phénomènes électromagnétiques (Feynman, Schwinger, Tomonaga). Calcul très précis des effets trouvés par Lamb et Kusch.
- 1950 Kastler et Brossel mettent au point la technique du pompage optique.
- 1956 Lee et Yang envisagent la violation de la parité dans les interactions faibles et proposent des expériences qui vérifient cette hypothèse.
- 1957 Un problème fondamental de la théorie des solides, la supraconductivité, est résolu par Bardeen, Cooper et Schrieffer (théorie BCS).
- 1962 Townes propose le principe du laser.
Découverte de l'effet Josephson dans les supraconducteurs.
- 1965 L'invariance par inversion de sens du temps est violée légèrement dans les interactions faibles (Fitch et Cronin).
Bell démontre ses célèbres inégalités.
- 1977-1987 Preuves expérimentales de la violation des inégalités de Bell, et de la validité de la mécanique quantique.
- 1985 Mise au point du microscope à effet tunnel par Binnig et Rohrer (Prix Nobel de Physique 1986).
- 1995 Observation de la condensation de Bose-Einstein de gaz d'atomes alcalins à une température de l'ordre du microkelvin (Prix Nobel de Physique 2001 attribué à Cornell, Ketterle et Wieman).
- 1997 Le prix Nobel est décerné à Chu, Cohen-Tannoudji et Phillips, pour « le développement de méthodes pour refroidir et piéger des atomes avec de la lumière ».

Pour en savoir plus

- M. Jammer, *The Conceptual Development of Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, New York, 1966).
- B.L. Van Der Waerden, *Sources of Quantum Mechanics* (North Holland, Amsterdam, 1967).
- J. Mehra and H. Reichenberg, *The Historical Development of Quantum Theory*, (Springer-Verlag, Berlin, 1982).

Appendice A

Notions sur les probabilités

*On est toujours forcé de donner
quelque chose au hasard.
Napoléon Bonaparte*

1 Notions fondamentales

Considérons un ensemble de phénomènes de même nature sur lesquels nous répétons une même observation ou mesure. Il peut s'agir par exemple de faire tourner une roue de loterie, de lancer une pièce ou un dé, de distribuer des cartes battues, de mesurer une température ou un paramètre économique, etc. Chaque observation appartient à un ensemble Ω de possibilités, qui peut être discret (numéro de la loterie, marque de la pièce ou du dé...), continu (ensemble des températures observables...), ou être un ensemble d'objets mathématiques plus compliqués comme des fonctions (courbes des intensités de bruit entre t_0 et t_1 par exemple).

L'ensemble Ω est l'ensemble des *modalités* ou *issues* possibles de l'expérience. On parle aussi d'*événements* : « le numéro de sortie est pair », « la température observée est comprise entre T_0 et T_1 », « l'intensité du bruit de fond observé ne dépasse pas le seuil i_0 ». Chaque événement se trouve ainsi défini comme un ensemble de modalités (donc une partie de Ω) qui le réalisent.

Introduisons la notion expérimentale de fréquence. Supposons qu'on répète un nombre N de fois une expérience admettant un ensemble Ω d'issues possibles. Soit α un événement particulier et N_α le nombre d'expériences, parmi les N , où α se réalise. Le nombre observé N_α dépend évidemment de la série d'expériences effectuée. On appelle *fréquence empirique* de l'événement α dans la série d'expériences effectuées le rapport

$$f_\alpha(N) = N_\alpha/N \quad .$$

Une observation fondamentale est la suivante : lorsque N devient grand, les répétitions successives de l'expérience étant faites de façon « indépendante » (le résultat de l'une n'a *a priori* aucune influence sur les conditions

dans laquelle les autres sont effectuées), les fréquences $f_\alpha(N)$ tendent, pour chaque événement α , vers une limite bien déterminée. Ceci amène à concevoir qu'à chaque événement α est attaché un nombre $P(\alpha)$, appelé *probabilité* de l'événement α , relié à la fréquence empirique par la relation :

$$P(\alpha) = \lim_{N \rightarrow \infty} f_\alpha(N) \quad .$$

On a clairement $P(\alpha) \geq 0$, $P(\Omega) = 1$, $P(\emptyset) = 0$, et si $(A_i)_{i \in I}$ est une famille finie d'événements disjoints :

$$P\left(\bigcup_{i \in I} A_i\right) = \sum_{i \in I} P(A_i) \quad .$$

En tant que théorie mathématique, le calcul des probabilités pose *a priori* l'existence des probabilités. Une suite de tirages constitue un événement plus complexe. On peut alors démontrer le théorème suivant :

La probabilité que la fréquence $f_\alpha(N)$ diffère de $P(\alpha)$ de plus de ϵ tend vers zéro lorsque N tend vers l'infini.

Ce type de convergence, assez particulier, est appelé *stochastique* (du grec *stokhastikos* : conjectural).

2 Exemples de lois de probabilités

2.1 Lois discrètes

L'alternative simple. Il s'agit d'un exemple où il n'y a que deux modalités, $\alpha = 1$ ou 2 (exemple : pile ou face). On appelle p la probabilité de la modalité 1 et q celle de la modalité 2. On a évidemment $p + q = 1$.

L'alternative généralisée. Il y a n modalités $\alpha = 1, 2, \dots, n$. Par exemple, on peut mettre dans une urne m_1 boules marquées du signe 1, m_2 boules marquées 2, ... Si le tirage ne distingue pas les boules, la loi de probabilité est constituée par l'ensemble des nombres $p_1, p_2, \dots, p_n$ tels que

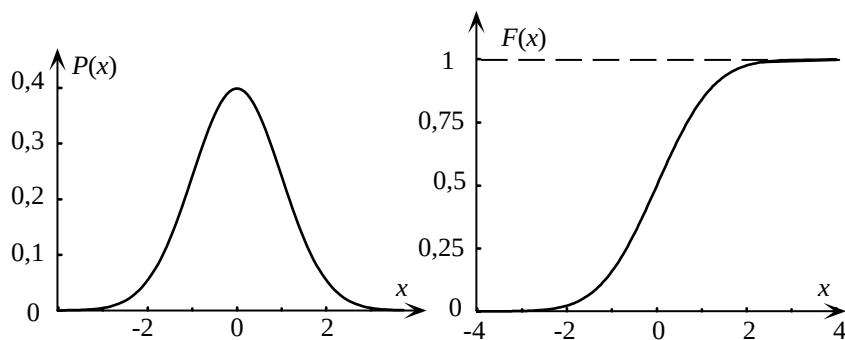
$$p_\alpha = \frac{m_\alpha}{\sum_{\beta=1}^n m_\beta} \quad \text{avec} \quad \sum_{\alpha=1}^n p_\alpha = 1 \quad .$$

2.2 Lois de probabilités sur R ou R^n

Une loi de probabilité P sur l'espace des nombres réels R (resp. R^n) est dite de densité p , p étant une fonction intégrable positive telle que $\int_{-\infty}^{+\infty} p(x) dx = 1$ (resp. $\int_{R^n} p(x) d^n x = 1$), si pour tout intervalle (resp. tout pavé) I :

$$P(I) = \int_I p(x) dx \quad .$$

En mathématiques, il est commode de rassembler les cas discret et continu dans un même formalisme en travaillant avec la fonction de répartition $F(t) =$

FIG. A.1: Loi de probabilité gaussienne pour $\mu = 0$ et $\sigma = 1$.

$P(]-\infty, t])$. Une loi de probabilité sur R est entièrement déterminée par les valeurs qu'elle prend sur les événements $]-\infty, t]$, t quelconque.

Exemples

1. Loi exponentielle :

$$p(x) = \begin{cases} \lambda e^{-\lambda x} & \text{si } x \geq 0 \\ 0 & \text{si } x < 0. \end{cases} \quad (\lambda > 0),$$

ce qui donne :

$$F(t) = \int_{-\infty}^t p(x) dx = \begin{cases} 0 & \text{si } t < 0 \\ 1 - e^{-\lambda t} & \text{si } t > 0 \end{cases}.$$

2. Loi de Gauss de paramètres μ, σ (figure A.1) :

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp -\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} \quad \text{avec} \quad \mu \in R, \sigma \in R^* \quad . \quad (\text{A.1})$$

3 Variables aléatoires

3.1 Définition

Considérons l'exemple du jeu à n modalités $\alpha_1 \dots \alpha_n$ de probabilités respectives $p_1 \dots p_n$. Si dans ce jeu, je gagne une somme x_α lorsque l'issue qui se réalise est α , le nombre x_α qui est une fonction de l'issue (aléatoire) de l'expérience est appelé *variable aléatoire*.

Dans le cas ci-dessus, l'ensemble des $\{x_\alpha\}$ est discret. On appelle variable aléatoire discrète x un ensemble de nombres x_α (positifs, négatifs, complexes) associés chacun à une modalité d'un événement aléatoire discret. La donnée des couples $\{x_\alpha, p_\alpha\}$ définit la *loi de probabilité de la variable aléatoire x* .

De la même façon, on considérera des variables aléatoires *continues*. Soit x une variable aléatoire prenant ses valeurs dans un intervalle $[a, b]$. La densité de probabilité $p(x)$ (positive ou nulle) définit la loi de probabilité de cette variable

aléatoire si la probabilité de trouver, dans un tirage, une valeur comprise entre x et $x+dx$ est $p(x) dx$. On a bien évidemment $\int_a^b p(x) dx = 1$. La généralisation dans R^n est immédiate.

3.2 Probabilités conditionnelles

Soit deux types d'événements $[A]$ et $[B]$. On est conduit à définir la *probabilité conditionnelle* de l'événement B sachant A , notée $P(B/A)$, par :

$$P(B/A) = \frac{P(B \cap A)}{P(A)} \quad \text{pourvu que } P(A) > 0.$$

Si X est une variable aléatoire discrète, on peut définir la *probabilité conditionnelle* $P(B|X = x)$ de l'événement B quand $X = x$, c'est-à-dire sachant l'événement $\{X = x\}$.

Exemple : la loi de désintégration exponentielle. Si une particule radioactive existe à l'instant t , sa probabilité de se désintégrer pendant l'intervalle de temps $]t, t + \Delta t]$ est indépendante de son histoire antérieure. Par conséquent, la probabilité conditionnelle que l'instant de la désintégration X de la particule soit compris entre t et $t + \Delta t$, sachant $\{X > t\}$, est indépendante de t et égale à $P\{0 < X \leq \Delta t\}$:

$$P\{0 < X \leq \Delta t\} = \frac{P\{t < X \leq t + \Delta t\}}{P\{X > t\}}.$$

Notant F la fonction de répartition de X , cette relation s'écrit :

$$F(\Delta t) = \frac{F(t + \Delta t) - F(t)}{1 - F(t)} \quad \Rightarrow \quad F'(t) = F'(0)(1 - F(t)).$$

En posant $\lambda = p(0) = F'(0)$ (λ a la signification d'un taux de désintégration), on trouve donc : $F(t) = 1 - e^{-\lambda t}$, et par suite la densité de la loi de X :

$$p(x) = \begin{cases} \lambda e^{-\lambda x} & \text{pour } x \geq 0 \\ 0 & \text{pour } x < 0 \end{cases}.$$

Le taux de décroissance λ a la dimension de l'inverse d'un temps et est noté $1/\tau$, où τ est la *durée de vie* (ou *vie moyenne*). Cette loi exponentielle intervient dans de nombreuses applications (physique, pharmacologie, tests de fiabilité).

3.3 Indépendance de variables aléatoires

Soient X et Y deux variables aléatoires discrètes à valeurs dans E_1 et E_2 respectivement. On dit que X et Y sont deux variables indépendantes si l'observation de X ne donne aucune information sur Y , et réciproquement. Autrement dit, la probabilité conditionnelle de trouver x si l'on sait y est indépendante de y (et réciproquement).

Cette condition s'exprime sous forme symétrique en x et y par :

$$P(\{X = x, Y = y\}) = P(\{X = x\}) P(\{Y = y\}) .$$

Les variables X et Y sont indépendantes si et seulement si la loi du couple (X, Y) est le produit des lois de X et de Y .

Cette condition s'étend facilement aux variables réelles quelconques. Si X et Y sont des variables réelles indépendantes de densités respectives p_1 et p_2 , la loi du couple $\{X, Y\}$ est la loi de densité $p(x, y) = p_1(x) p_2(y)$.

3.4 La loi binomiale et son approximation gaussienne

Considérons une expérience aléatoire consistant à répéter N fois consécutives et de façon indépendante une expérience à deux issues (par exemple un jeu de pile ou face) la première issue notée 1 ayant la probabilité p de se réaliser, et la seconde notée 0 ayant la probabilité $q = 1 - p$ de se réaliser. Une telle suite d'épreuves est appelée *suite de Bernoulli*.

La probabilité d'une suite particulière $(x_1, \dots, x_N)$ est, d'après l'hypothèse d'indépendance sur les expériences partielles successives, donnée par :

$$P(x_1, \dots, x_N) = P[X_1 = x_1] \dots P[X_N = x_N] = p^k q^{N-k} ,$$

où k désigne le nombre de 1 dans la suite $(x_1, \dots, x_N)$. Considérons alors la variable aléatoire $X = X_1 + \dots + X_N$ représentant le nombre de fois où 1 est apparu dans les N tirages successifs :

$$P[X = k] = \binom{N}{k} p^k q^{N-k} \equiv b(k; N, p) .$$

Cette loi $b(k; N, p)$ est appelée *loi binomiale* de paramètre N et p .

Approximation normale de la loi binomiale. En utilisant la formule de Stirling $n! \sim \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n}$, on obtient pour $n \gg 1$:

$$b(k; n, p) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi npq}} \exp -\frac{(k - np)^2}{2npq} ,$$

c'est-à-dire une loi gaussienne pour k , avec $\mu = np$ et $\sigma = \sqrt{npq}$.

4 Moments d'une distribution de probabilité

4.1 Valeur moyenne ou espérance mathématique

Soit une fonction $\varphi(x)$ de la variable aléatoire x ($\varphi(x)$ est une nouvelle variable aléatoire). On définit sa *valeur moyenne* $\langle \varphi \rangle$ par :

$$\langle \varphi \rangle = \begin{cases} \sum_{\alpha} \varphi(x_{\alpha}) p_{\alpha} & \text{cas discret} \\ \int_a^b \varphi(x) p(x) dx & \text{cas continu, avec } x \in [a, b] \end{cases} .$$

Nous noterons par $\langle x \rangle$ la valeur moyenne de la variable x elle-même :

$$\langle x \rangle = \int x p(x) dx \quad .$$

Cette quantité porte aussi le nom d'espérance mathématique : si je dois gagner la somme x_α lorsque le résultat du tirage est la modalité α , alors je peux espérer « en moyenne » gagner $\langle x \rangle$.

Moyenne des lois usuelles

1. Variable de l'alternative simple : $\langle X \rangle = p$.
2. Loi binomiale $b(k; n, p)$: $\langle k \rangle = np$.
3. Loi géométrique $P\{X = k\} = (1-p)p^k$ ($k \geq 0$) : $\langle X \rangle = p/(1-p)$.
4. Loi de Poisson $P\{X = k\} = e^{-\lambda} \lambda^k / k!$ avec $k \geq 0$: $\langle X \rangle = \lambda$.

Exemple. Dans une désintégration exponentielle, la moyenne du temps que la particule passe avant de se désintégrer est $\langle t \rangle = \int_0^\infty \frac{t}{\tau} e^{-t/\tau} dt = \tau$.

4.2 Variance et écart quadratique moyen

Soit une variable aléatoire réelle x de valeur moyenne $\langle x \rangle = m$. L'*écart-type* ou *écart quadratique moyen* de x , noté σ ou Δx , est défini comme la racine carrée de la valeur moyenne de $(x - m)^2$:

$$(\Delta x)^2 = \sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle ,$$

σ^2 est encore appelé *variance* de la loi de probabilité. On vérifie aisément en développant le carré que :

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 .$$

Plus σ est petit, plus il est probable que l'on trouve une valeur de x proche de la moyenne. La quantité σ constitue donc une mesure de l'écart à la moyenne.

Variance des lois usuelles

1. Loi de l'alternative simple : $\sigma^2 = p(1-p)$.
2. Loi binomiale : $\sigma^2 = np(1-p)$. Noter que l'écart relatif $\sigma/\langle X \rangle$ tend vers zéro comme $n^{-1/2}$ quand $n \rightarrow \infty$.
3. Loi de Gauss : la variance coïncide avec le paramètre σ^2 de (A.1).
4. Loi géométrique : $\sigma^2 = p/(1-p)^2$.
5. Loi de Poisson de paramètre λ : $\sigma^2 = \lambda$.

4.3 Inégalité de Bienaymé-Tchebycheff

Notons m la valeur moyenne et σ^2 la variance de la variable réelle discrète X . On pourra alors démontrer :

$$P(\{|X - m| \geq \tau\sigma\}) \leq 1/\tau^2 , \quad (\text{A.2})$$

qui prouve qu'à une variance petite, correspond une probabilité faible pour X de s'écarter beaucoup de sa moyenne.

Fonction erreur. Pour le cas particulier de la loi gaussienne (m, σ) , on appelle *fonction erreur* $\Phi(\tau)$ la quantité $P(\{|X - m| \leq \tau\sigma\})$. On a :

$$\Phi(\tau) = \int_{-\tau\sigma}^{+\tau\sigma} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2\sigma^2} dx .$$

Voici quelques valeurs prises par la fonction $\Phi(\tau)$:

τ	1	2	3
$\Phi(\tau)$	0,68	0,95	0,99

Exemple. Procédons à 10^6 tirages de pile ou face ($n = 10^6$, $p = q = 1/2$). Le résultat sur la moyenne est évident : $m = 5 \cdot 10^5$. Le résultat sur l'écart quadratique l'est moins : $\sigma = 500$. Si nous utilisons le théorème de Tchebycheff, nous voyons que la probabilité de trouver, en 10^6 tirages, le nombre k extérieur à l'intervalle (499 000, 501 000) est inférieure à 25 %. Cette probabilité est en fait de 5 % (évaluée à l'approximation gaussienne).

4.4 Vérification expérimentale d'une loi de probabilité

La mécanique quantique prévoit des lois de probabilités. Comment pourra-t-on alors effectuer la *vérification expérimentale*, à une précision donnée, d'une telle prévision ?

Considérons un exemple spécifique. On prédit que la loi de désintégration d'une particule élémentaire, ou d'un noyau radioactif, est de la forme $e^{-t/\tau} dt/\tau$. On va donc étudier la désintégration d'un grand nombre n de particules, et l'on va compter le nombre de désintégrations qui se produisent entre l'instant t et l'instant $t + \Delta t$. Chaque désintégration étant un événement indépendant, il s'agit donc de savoir combien de fois la modalité 1 (se désintégrer entre t et $t + \Delta t$) est réalisée. Sa probabilité théorique est :

$$p = \int_t^{t+\Delta t} e^{-t/\tau} dt/\tau = e^{-t/\tau} (1 - \exp(-\Delta t/\tau)) .$$

On choisira n assez grand et Δt pas trop petit devant τ pour que np soit grand. On est alors dans le cas où la loi binomiale se réduit à la loi de Gauss. La loi de probabilité pour le nombre de désintégrations k effectivement observées pendant le temps Δt est gaussienne avec la valeur moyenne np et l'écart quadratique $\sigma = \sqrt{np(1-p)}$. D'après les valeurs de la fonction erreur Φ , on s'attend à une probabilité de 95 % pour que k soit compris dans l'intervalle $np \pm 2\sqrt{np(1-p)}$, et de 99 % pour qu'il soit dans l'intervalle $np \pm 3\sqrt{np(1-p)}$, si la valeur de p prédite théoriquement est correcte.

Cela détermine l'ordre de grandeur de l'effort expérimental : la fréquence observée $f = k/n$ tend vers p avec une probabilité 1. Pour vérifier la loi de probabilité p à δp près avec une certitude de 95 % par exemple, il nous faut donc effectuer un nombre n d'observations tel que :

$$\delta p \geq 2\sqrt{p(1-p)/n} \quad \text{soit} \quad n \geq 4p(1-p)/(\delta p)^2 .$$

Inversement, si l'on n'a pas de prévision théorique pour p et que l'on cherche à déterminer cette quantité expérimentalement, il est facile de se convaincre qu'ayant mesuré une fréquence expérimentale $f = k/n$, on pourra affirmer qu'avec une certitude $\Phi(\tau)$ on aura : $p = f \pm \tau \sqrt{f(1-f)/n}$. Notons que les « erreurs » qui apparaissent ainsi ont un caractère probabiliste. On les appelle erreurs *statistiques* par opposition à des erreurs dites *systématiques*, qui proviennent de ce que l'on mesure en réalité un phénomène légèrement différent de celui que l'on désire étudier (influence de l'opérateur, du milieu extérieur, ou de l'appareil de mesure sur le système à étudier).

Exercices

1. Distribution d'impacts. On observe des impacts dans une cible située dans le plan x, y . L'observable est supposée suivre une loi de probabilité de densité $p(x, y) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp(-\rho^2/(2\sigma^2))$ où $\rho = (x^2 + y^2)^{1/2}$ est la distance entre le point d'impact et l'origine. Quelle est la loi de ρ ?

2. Le jeu est-il équitable ? On vous propose le jeu suivant : *Misez un franc et lancez trois dés. Si le 6 (ou tout autre chiffre choisi) ne sort pas, vous perdrez votre mise ; vous recevrez 2 F s'il sort une fois, 3 F s'il sort deux fois, 6 F s'il sort trois fois.* En calculant la valeur moyenne de votre gain (négatif si vous perdez), voyez s'il est raisonnable de jouer.

3. Distribution spatiale des molécules d'un gaz. Soient dans un volume V (22,4 litres par exemple) N molécules ($6 \cdot 10^{23}$ par exemple). Considérons un volume v (10^{-3} cm^3). Quel est le nombre de molécules dans v ? Quelles sont les fluctuations de ce nombre ?

Appendice B

Distribution de Dirac, transformation de Fourier

*Il y avait, c'était sous le règne de Louis XVIII,
à l'Académie des Sciences,
un Fourier célèbre que la postérité a oublié.
Victor Hugo, Les Misérables*

1 Distribution de Dirac ou « fonction » δ

1.1 Définition de $\delta(x)$

On fait souvent appel en physique à la notion d'objet *ponctuel*. La densité de masse $\rho(\mathbf{r})$ (ou de charge électrique...) d'un tel objet n'est pas une fonction au sens usuel, puisqu'elle est partout nulle sauf au point $\mathbf{r}_0$, et que son « intégrale » est finie :

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = m \quad .$$

La « fonction » δ , introduite par le physicien Paul Dirac, permet de décrire une telle densité. Sa définition mathématique a été élaborée par Laurent Schwartz dans le cadre de la théorie des distributions dont nous donnerons un bref aperçu au paragraphe suivant.

Nous adoptons la nomenclature et le formalisme, impropres mathématiquement, habituels aux physiciens. Considérons une variable réelle x , la « fonction » $\delta(x)$ est définie comme ayant les propriétés suivantes :

$$\delta(x) = 0 \quad \text{pour} \quad x \neq 0 \quad \text{et} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1 \quad . \quad (\text{B.1})$$

Pour toute fonction $F(x)$ continue en $x = 0$, on a par définition :

$$\int F(x) \delta(x) dx = F(0) \quad . \quad (\text{B.2})$$

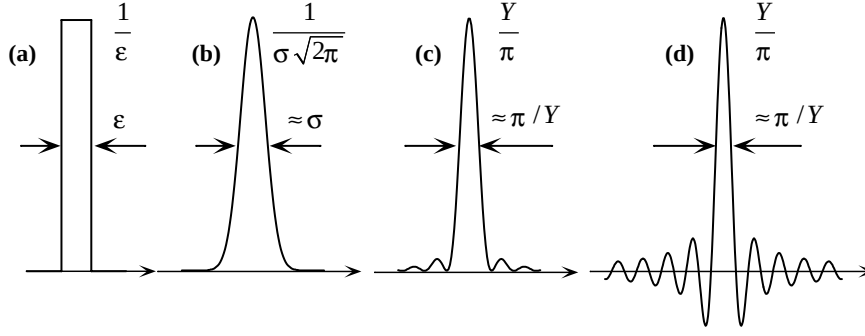


FIG. B.1: Exemples de fonctions concentrées au voisinage d'un point, dont la limite au sens des distributions est égale à $\delta(x)$.

Par changement de variable, on définit la fonction $\delta(x - x_0)$ pour laquelle :

$$\int F(x) \delta(x - x_0) dx = F(x_0) . \quad (\text{B.3})$$

La généralisation à plusieurs dimensions est immédiate. Soit, par exemple $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$, on aura :

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \delta(x - x_0) \delta(y - y_0) \delta(z - z_0) , \quad (\text{B.4})$$

soit :

$$\int F(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) d^3r = F(\mathbf{r}_0) .$$

1.2 Exemples de fonctions tendant vers $\delta(x)$

On peut réaliser des distributions presque ponctuelles à l'aide de fonctions concentrées au voisinage d'un point x_0 (figure B.1). On considère pour cela des suites de fonctions dépendant d'un paramètre déterminant leur « largeur » ($y_\varepsilon(x)$, $g_\sigma(x)$ dans les deux premiers exemples suivants). Bien que ces fonctions n'aient pas de limite au sens usuel lorsque leur « largeur » tend vers 0, l'intégrale de leur produit avec toute fonction F régulière en $x = x_0$ reste bien définie et tend vers la limite $F(x_0)$.

1. Soit la suite de fonctions $y_\varepsilon(x)$ (fig. B.1a) définies par :

$$y_\varepsilon = \begin{cases} 1/\varepsilon & \text{pour } |x| \leq \varepsilon/2 \\ 0 & |x| > \varepsilon/2 \end{cases} . \quad (\text{B.5})$$

Alors

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(x) y_\varepsilon(x) dx = \frac{1}{\varepsilon} \int_{-\varepsilon/2}^{\varepsilon/2} F(x) dx = F(\theta\varepsilon/2) \text{ avec } -1 \leq \theta \leq 1 .$$

Dans la limite $\varepsilon \rightarrow 0$, $y_\varepsilon(x)$ « tend » vers $\delta(x)$.

2. Fonction gaussienne (fig. B.1b) : $g_\sigma(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp(-x^2/2\sigma^2)$.

Par le changement de variables $y = x/\sigma$,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(x) g_\sigma(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2/2} F(\sigma y) dy \quad .$$

Dans la limite $\sigma \rightarrow 0$, l'intégrale ci-dessus reste bien définie et donne le résultat $F(0)$. Pour $\sigma \rightarrow 0$, $g_\sigma(x)$ « tend » vers $\delta(x)$.

3. Carré de « sinus cardinal » (figure B.1c) : $\sin^2(xY)/(\pi x^2 Y)$ avec $Y \rightarrow \infty$. Puisque $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi$, on a pour tout Y : $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 xY}{\pi x^2 Y} dx = 1$.
4. « Sinus cardinal » (figure B.1d) : $\sin(xY)/(\pi x)$ avec $Y \rightarrow \infty$. Puisque $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin x}{x} dx = \pi$, on a pour tout Y : $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin xY}{\pi x} dx = 1$.

Ce dernier cas diffère des exemples précédents en ce que pour $x \neq 0$, la fonction $\sin(xY)/(\pi x)$ ne *tend pas vers zéro* au sens des fonctions lorsque $Y \rightarrow \infty$. Au contraire, la fonction oscille de plus en plus rapidement, et ce n'est qu'en « moyenne » qu'elle s'annule.

1.3 Propriétés de $\delta(x)$

1. $\delta(x)$ est une fonction paire : $\delta(x - x_0) = \delta(x_0 - x)$ (il suffit de faire le changement de variable dans (B.3)).
2. On a $\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$ (a réel). En effet, pour $a > 0$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \delta(ax) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} F(u/a) \delta(u) \frac{du}{a} = \frac{1}{a} F(0) \quad .$$

Pour $a < 0$, on utilise le fait que δ est paire.

2 Distributions

Les notions précédentes se formalisent de façon rigoureuse dans le cadre de la théorie des distributions. Nous esquissons cette théorie pour en extraire quelques résultats utiles en pratique.

2.1 L'espace S

Considérons l'espace vectoriel S dont les éléments sont des fonctions à valeurs complexes $\varphi(x)$ d'une (ou plusieurs) variable réelle x satisfaisant aux conditions suivantes : les fonctions $\varphi(x)$ sont indéfiniment différentiables et, lorsque x tend vers l'infini, elles tendent vers zéro, ainsi que leurs dérivées de tous ordres, plus vite que toute puissance de $1/|x|$. Par exemple, les fonctions e^{-x^2} , $x^n e^{-x^2}$ sont éléments de S .

2.2 Fonctionnelles linéaires

Une *fonctionnelle linéaire continue* f sur l'espace S est une application de S dans le corps des complexes ($f : S \rightarrow \mathbf{C}$), telle qu'à $\varphi \in S$ corresponde le nombre complexe noté (f, φ) . Cette application vérifie les propriétés suivantes :

1. Linéarité :

$$(f, \alpha_1 \varphi_1 + \alpha_2 \varphi_2) = \alpha_1 (f, \varphi_1) + \alpha_2 (f, \varphi_2) , \quad (\text{B.6})$$

quels que soient les nombres complexes α_1 et α_2 et les fonctions φ_1 et φ_2 appartenant à S .

2. Continuité : si la suite de fonctions $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ tend vers zéro dans S , la suite des nombres $(f, \varphi_1), (f, \varphi_2), \dots, (f, \varphi_n)$ tend vers zéro (on dit que la suite φ_n tend vers zéro si $x^k (d/dx)^{k'} \varphi_n$ tend vers zéro uniformément, quels que soient les entiers k et k' positifs ou nuls).

On appelle *distribution tempérée* une telle fonctionnelle et on désigne leur ensemble par S' .

Exemples

1. Soit $f(x)$ une fonction localement intégrable qui reste bornée par une puissance de $|x|$ quand $|x| \rightarrow \infty$. On peut lui associer une fonctionnelle, notée également f , à l'aide de la formule :

$$(f, \varphi) = \int f(x) \varphi(x) dx \quad \varphi \in S \quad . \quad (\text{B.7})$$

2. Distribution δ . C'est la fonctionnelle qui à toute fonction $\varphi(x) \in S$ associe le nombre $\varphi(0)$, ce que l'on note :

$$(\delta, \varphi) = \varphi(0) \quad . \quad (\text{B.8})$$

Il est commode pour les physiciens (mais abusif) d'écrire :

$$\int \delta(x) \varphi(x) dx = \varphi(0) \quad .$$

Dans les exemples que nous avons montrés au paragraphe précédent, nous voyons que l'affirmation que y_ε ou g_σ tendent vers δ est incorrecte. En revanche, l'affirmation

$$(g_\sigma, \varphi) \xrightarrow{\sigma \rightarrow 0} (\delta, \varphi) \quad \forall \varphi \in S \quad (\text{B.9})$$

est parfaitement correcte. On dit que g_σ (ou $y_\varepsilon \dots$) tend vers δ *au sens des distributions*.

2.3 Dérivation d'une distribution

Lorsque la distribution est associée à une fonction dérivable $f(x)$ comme en (B.7), on peut écrire, toutes les opérations étant licites :

$$(f', \varphi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{df(x)}{dx} \varphi(x) dx = - \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \frac{d\varphi}{dx} dx = -(f, \varphi') .$$

On définit la *dérivée* df/dx ou f' d'une fonctionnelle linéaire quelconque f de l'ensemble des distributions tempérées par la relation :

$$\left(\frac{df}{dx}, \varphi \right) = - \left(f, \frac{d\varphi}{dx} \right) . \quad (\text{B.10})$$

Exemples

1. Dérivée δ' de δ :

$$(\delta', \varphi) = -(\delta, \varphi') = -\varphi'(0) , \quad (\text{B.11})$$

que les physiciens écrivent $\int \delta'(x) \varphi(x) dx = -\varphi'(0)$.

2. Soit la fonction de saut (fonction de Heaviside) définie par :

$$\Theta(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x \geq 0 \end{cases} . \quad (\text{B.12})$$

Elle est localement intégrable et Θ appartient donc à l'espace des distributions tempérées. Calculons sa dérivée :

$$(\Theta', \varphi) = -(\Theta, \varphi') = - \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(x) \varphi'(x) dx = - \int_0^{+\infty} \varphi'(x) dx = \varphi(0) ,$$

d'où l'égalité remarquable (au sens des distributions) :

$$\frac{d\Theta(x)}{dx} = \delta(x) . \quad (\text{B.13})$$

3. A trois dimensions, on a (cf. exercice 1) :

$$\Delta(1/r) = -4\pi\delta(\mathbf{r}) . \quad (\text{B.14})$$

2.4 Produit de convolution

On appelle *produit de convolution* de deux fonctions intégrables f et g la fonction :

$$h(x) = \int f(y) g(x-y) dy , \quad (\text{B.15})$$

ce que l'on note $h = f * g$. Par changement de variable $u = x - y$, on a bien évidemment $f * g = g * f$; le produit de convolution est commutatif.

Le cadre naturel du produit de convolution est l'espace des distributions. A la fonction $h(x)$ ci-dessus est associée la distribution h telle que :

$$(h, \varphi) = \int h(x) \varphi(x) dx = \iint f(y) g(z) \varphi(y+z) dy dz \quad .$$

On définira le produit de convolution $f * g$ de deux distributions f et g par :

$$(f * g, \varphi) = (f(x)g(y), \varphi(x+y)) \quad . \quad (\text{B.16})$$

On vérifiera que la distribution de Dirac est l'élément identité dans l'algèbre de convolution : $\delta * f = f$.

3 Transformation de Fourier

3.1 Définition

Soit une fonction $f(k)$ appartenant à l'espace S défini ci-dessus. On appelle transformée de Fourier de $f(k)$ une fonction $g(x)$ définie par l'intégrale :

$$g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(k) e^{ikx} dk \quad . \quad (\text{B.17})$$

D'après la définition de S cette intégrale existe et est indéfiniment dérivable en x . La généralisation au cas de plusieurs variables : $\mathbf{x} = (x_1, x_2 \dots x_n)$, $\mathbf{k} = (k_1, k_2 \dots k_n)$ est immédiate :

$$g(\mathbf{x}) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^n} \int f(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} d^n k \quad . \quad (\text{B.18})$$

3.2 Transformée de Fourier d'une gaussienne

Considérons le cas particulier d'une gaussienne :

$$f(k) = \frac{e^{-k^2/(2\sigma^2)}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad \Rightarrow \quad g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-k^2/(2\sigma^2)}}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{ikx} dk \quad . \quad (\text{B.19})$$

Cette intégrale peut se calculer de diverses façons, en particulier en notant que $g(x)$ satisfait l'équation différentielle :

$$g'(x) + x\sigma^2 g(x) = 0 \quad \text{et que} \quad g(0) = 1/\sqrt{2\pi} \quad ,$$

d'où :

$$g(x) = \frac{e^{-x^2\sigma^2/2}}{\sqrt{2\pi}} \quad . \quad (\text{B.20})$$

La transformée de Fourier d'une gaussienne est également une gaussienne. On note que :

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int e^{-ikx} g(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int e^{-ikx} \frac{e^{-x^2\sigma^2/2}}{\sqrt{2\pi}} dx = \frac{e^{-k^2/(2\sigma^2)}}{\sigma\sqrt{2\pi}} = f(k) \quad . \quad (\text{B.21})$$

Cela nous mène au point suivant.

3.3 Inversion de la transformée de Fourier

La transformation de Fourier $f(k) \rightarrow g(x)$ est une application de $S(k)$ dans $S(x)$. Cette transformation peut être inversée et l'on a :

$$f(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} g(x) dx \quad . \quad (\text{B.22})$$

Pour montrer ce résultat, il suffit de considérer l'intégrale :

$$\begin{aligned} h_\sigma(k) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} e^{-x^2\sigma^2/2} g(x) dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} \frac{e^{-x^2\sigma^2/2}}{\sqrt{2\pi}} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ixk'} f(k') dk' \right) dx \quad . \end{aligned}$$

Dans la limite $\sigma \rightarrow 0$ nous retrouvons le membre de droite de (B.22) ; d'autre part, dans l'intégrale double ci-dessus, pour $\sigma \neq 0$, toutes les intégrales sont absolument convergentes et nous pouvons intervertir les intégrations. Après intégration sur dx , et en utilisant le résultat (B.21), nous obtenons :

$$h_\sigma(k) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(k'-k)^2/2\sigma^2} f(k') dk' \quad .$$

Par changement de variable $y = (k' - k)/\sigma$,

$$h_\sigma(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2/2} f(k + \sigma y) dy \quad .$$

Dans la limite $\sigma \rightarrow 0$, nous trouvons le résultat voulu :

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} h_\sigma(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2/2} f(k) dy = f(k) \quad .$$

La transformation de Fourier est donc une transformation réciproque :

$$f(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} g(x) dx \quad \longleftrightarrow \quad g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} f(k) dk \quad . \quad (\text{B.23})$$

Dans la suite, nous dirons indifféremment que $f(x)$ et $g(k)$ sont transformées de Fourier l'une de l'autre.

3.4 Isométrie de la transformée de Fourier : théorème de Parseval-Plancherel

Soient deux fonctions $f_1(k)$ et $f_2(k)$ de S , et leurs transformées de Fourier $g_1(x)$ et $g_2(x)$. Une propriété fondamentale de la transformation de Fourier est le théorème de Parseval-Plancherel :

$$\int f_1^*(k) f_2(k) dk = \int g_1^*(x) g_2(x) dx \quad . \quad (\text{B.24})$$

En effet, d'après la définition de $g_2(x)$, on a :

$$\begin{aligned} \int g_1^*(x) g_2(x) dx &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int g_1^*(x) \left(\int e^{ikx} f_2(k) dk \right) dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \iint e^{ikx} g_1^*(x) f_2(k) dk dx . \end{aligned}$$

D'autre part, d'après la définition de $f_1(k)$ (et donc de f_1^* qui est son complexe conjugué), nous trouvons :

$$\begin{aligned} \int f_1^*(k) f_2(k) dk &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \left(\int e^{ikx} g_1^*(x) dx \right) f_2(k) dk \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \iint e^{ikx} g_1^*(x) f_2(k) dk dx , \end{aligned}$$

ce qui démontre le résultat voulu.

Nous pouvons introduire dans l'espace S le produit scalaire défini par :

$$\langle f_1, f_2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f_1^*(k) f_2(k) dk , \quad (\text{B.25})$$

auquel est associée la norme $\|f\| = \sqrt{\langle f, f \rangle}$. La transformation de Fourier conserve ce produit scalaire : $\langle f_1, f_2 \rangle = \langle g_1, g_2 \rangle$. C'est donc une transformation isométrique.

3.5 Transformée de Fourier d'une distribution

On peut étendre la définition de la transformation de Fourier à l'espace S' des distributions. Notons une formule utile, qui permet de retrouver très rapidement tous les résultats importants comme (B.22) et (B.24). Si, dans l'expression (B.19), nous faisons tendre σ vers zéro, la fonction $f(k)$ tend, comme nous l'avons vu au début, vers la distribution $\delta(k)$. Nous aurons donc dans cette limite :

$$\delta(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} dx . \quad (\text{B.26})$$

Dans le calcul de la transformée de Fourier inverse (B.22), c'est cette limite que nous avons utilisée. La distribution de Dirac $\delta(x)$ est transformée de Fourier de la constante $(1/\sqrt{2\pi})$. On retrouve, en utilisant un autre passage à la limite, la formule (cf. exemple 4 de la section § 1.2) :

$$\delta(x) = \lim_{Y \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-Y}^{+Y} e^{+ikx} dk = \lim_{Y \rightarrow \infty} \frac{\sin(xY)}{\pi x} .$$

Quelques transformées de Fourier à une dimension sont données dans le tableau B.1.

fonction ou distribution $f(k)$	transformée de Fourier $g(x)$
$\left(\frac{d}{dk}\right)^n f(k)$	$(-ix)^n g(x)$
$k^n f(k)$	$\left(-i\frac{d}{dx}\right)^n g(x)$
$f(a/k)$	$\frac{1}{ a } g(x/a)$
$e^{ix_0 k} f(k)$	$g(x + x_0)$
$f(k + k_0)$	$e^{-ik_0 x} g(x)$
$\delta(k)$	$1/\sqrt{2\pi}$
1	$\sqrt{2\pi} \delta(x)$
$e^{-k^2/(2\sigma^2)}$	$\sigma e^{-x^2\sigma^2/2}$

TAB. B.1: Transformées de Fourier de quelques fonctions usuelles.

Par ailleurs, la transformée de Fourier d'un produit de deux fonctions $f_1(k)f_2(k)$ est proportionnelle au *produit de convolution* des transformées de Fourier $g_1(x)$ et $g_2(x)$:

$$f_1(k) f_2(k) \xrightarrow{\text{T.F.}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int g_1(x') g_2(x - x') dx' = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} g_1 * g_2 ,$$

résultat que l'on pourra établir à l'aide de la formule (B.26).

3.6 Relation d'incertitude

Considérons une fonction $f(k)$ et supposons que $|f(k)|^2$ soit la loi de probabilité de la variable aléatoire k ; elle est donc normalisée par :

$$\int |f(k)|^2 dk = 1 . \quad (\text{B.27})$$

Avec cette loi de probabilité, on peut définir la moyenne $\langle k \rangle$ de k . Par un changement de variable $k = \langle k \rangle + q$, on peut passer à la variable centrée q de moyenne nulle. Nous supposons que cela a été fait et nous continuerons d'appeler k la variable centrée. L'écart quadratique de k , noté Δk , sera donc donné par :

$$(\Delta k)^2 = \int k^2 |f(k)|^2 dk . \quad (\text{B.28})$$

A cause du théorème d'isométrie, la transformée de Fourier $g(x)$ de $f(k)$ vérifie $\int |g(x)|^2 dx = 1$. La fonction $|g(x)|^2$ peut donc être considérée comme la loi de probabilité de la variable aléatoire x . Cette variable sera centrée si $\langle x \rangle = \int x |g(x)|^2 dx = 0$. Sinon, on peut, par changement de variable, passer à une variable centrée (une translation en x n'affecte pas $|f(k)|^2$). L'écart quadratique Δx de x est :

$$(\Delta x)^2 = \int x^2 |g(x)|^2 dx . \quad (\text{B.29})$$

On a le théorème suivant :

Quelle que soit la fonction f , on a l'inégalité :

$$\Delta x \Delta k \geq 1/2 \quad . \quad (\text{B.30})$$

L'égalité ne se produit que pour des fonctions gaussiennes.

Démonstration : Considérons l'intégrale $I = \int |k f(k) + \lambda \frac{df}{dk}|^2 dk$ où λ est un nombre réel quelconque. On a :

$$I = \int k^2 |f(k)|^2 dk + \lambda \int k \left(f^* \frac{df}{dk} + \frac{df^*}{dk} f \right) dk + \lambda^2 \int \left| \frac{df}{dk} \right|^2 dk \quad .$$

Le premier terme est égal à $(\Delta k)^2$, le second, après intégration par parties, nous donne :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} k \frac{d|f|^2}{dk} dk = - \int_{-\infty}^{+\infty} |f|^2 dk = -1 \quad .$$

Quant au troisième, on note que df/dk est transformée de Fourier de $-ixg(x)$. En vertu de (B.24), on a donc :

$$\int \left| \frac{df}{dk} \right|^2 dk = \int x^2 |g(x)|^2 dx = (\Delta x)^2 \quad .$$

Nous obtenons finalement $I = (\Delta k)^2 - \lambda + \lambda^2 (\Delta x)^2$. Or $I \geq 0, \forall \lambda$; on a donc $1 - 4(\Delta x)^2 (\Delta k)^2 \leq 0$ qui constitue l'inégalité cherchée.

L'inégalité (B.30), dite *relation d'incertitude*, montre que plus le support d'une fonction est concentré, plus celui de sa transformée de Fourier est étalé. On pourra montrer que dans le cas de la gaussienne, et dans ce cas seul, on a saturation de l'inégalité $\Delta x \Delta k = 1/2$.

Exercices

1. Laplacien à trois dimensions. En appliquant (B.10), montrer que $\Delta(1/r) = -4\pi\delta(\mathbf{r})$.

2. Transformation de Fourier et conjugaison complexe. Considérons une fonction $f(k)$ de l'espace S et sa transformée de Fourier $g(x)$. Déterminer la transformée de Fourier de $f^*(k)$. Caractériser les propriétés de $g(x)$ si $f(k)$ est réelle et symétrique ($f(k) = f(-k)$).

Appendice C

Opérateurs en dimension infinie

*Il n'est pas bon que tout le monde lise les pages qui vont suivre ;
quelques-uns seuls savoureront ce fruit amer sans danger.*

Lautréamont

1 Éléments de matrice d'un opérateur

Le but de ce paragraphe est d'étendre au cas de la dimension infinie la notation « associative » introduite en dimension finie :

$$\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \phi | \left(\hat{A} | \psi \rangle \right) = \left(\langle \phi | \hat{A} \right) | \psi \rangle .$$

Définissons tout d'abord l'action de $\hat{A}$ sur un bra $\langle \phi |$. Pour cela, nous remarquons que l'application :

$$| \psi \rangle \longrightarrow \langle \phi | \left(\hat{A} | \psi \rangle \right)$$

est une forme linéaire. Il existe donc un ket $|\chi\rangle$ et son bra associé $\langle \chi |$ correspondant à cette forme linéaire, soit :

$$\langle \chi | \psi \rangle = \langle \phi | \left(\hat{A} | \psi \rangle \right) \quad \forall | \psi \rangle \in \mathcal{E}_H . \quad (\text{C.1})$$

Cela permet de définir l'action de $\hat{A}$ sur le bra $\langle \phi |$ en posant par définition :

$$\langle \chi | = \left(\langle \phi | \hat{A} \right) ,$$

et d'obtenir l'associativité recherchée puisque (C.1) s'écrit alors :

$$\left(\langle \phi | \hat{A} \right) | \psi \rangle = \langle \phi | \left(\hat{A} | \psi \rangle \right) , \quad (\text{C.2})$$

quantité que nous noterons simplement $\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle$ comme en dimension finie.

Exemples. Plaçons-nous dans l'espace $\mathcal{L}^2(R)$ et considérons les opérateurs suivants :

- $\hat{A} = \hat{x}$: **Opérateur position selon l'axe x**

L'équation (C.2) s'écrit dans ce cas très simplement :

$$\int (x\phi(x))^* \psi(x) dx = \int (\phi(x))^* (x\psi(x)) dx ,$$

indiquant que l'action de $\hat{x}$ sur le bra $\langle\phi|$ est également la multiplication par rapport à x .

- $\hat{A} = \hat{p}_x$: **Opérateur impulsion selon l'axe x**

On trouve alors par intégration par parties :

$$\int \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d\phi}{dx} \right)^* \psi(x) dx = \int \phi^*(x) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx} \right) dx ,$$

ce qui indique que l'action de $\hat{p}_x$ sur le bra $\langle\phi|$ est encore égale à $\hbar/i$ fois l'opération *dérivation par rapport à x* .

Ces deux exemples illustrent également les limites des notations de Dirac et de cette associativité en dimension infinie. Ainsi, dans le deuxième exemple, rien n'assure que l'opération d'intégration par parties soit légitime et que les intégrales manipulées ci-dessus convergent ; la fonction $\psi(x)$ peut être dérivable sans que la fonction $\phi(x)$ le soit, auquel cas le membre de droite de (C.2) a un sens, mais pas le membre de gauche. Ces problèmes viennent du fait qu'en dimension infinie, un opérateur linéaire aussi anodin que la multiplication par x ou la dérivation par rapport à x n'est pas défini dans tout l'espace $\mathcal{E}_H$.

2 Bases continues

Dans un espace de Hilbert $\mathcal{E}_H$ de dimension infinie, pour certains opérateurs $\hat{A}$, le problème aux valeurs propres $\hat{A}|\alpha\rangle = a_\alpha|\alpha\rangle$ peut ne pas avoir de solutions, aucun vecteur de l'espace $\mathcal{E}_H$ ne satisfaisant cette équation. Par exemple, dans l'espace $\mathcal{L}^2$, on observe les propriétés suivantes.

1. **L'opérateur impulsion** $\hat{p}_x = -i\hbar \partial / \partial x$. La solution de l'équation :

$$\hat{p}_x \psi_{p_0}(x) = p_0 \psi_{p_0}(x) ,$$

où la valeur propre p_0 est un nombre réel quelconque, est une onde plane

$$\psi_{p_0}(x) = A \exp(ip_0 x / \hbar) , \tag{C.3}$$

qui n'est pas de carré sommable.

2. **L'opérateur position.** Cet opérateur correspond à la *multiplication par x* de la fonction d'onde $\psi(x)$. L'équation aux valeurs propres s'écrit donc :

$$x\psi_{x_0}(x) = x_0\psi_{x_0}(x) ,$$

où la valeur propre x_0 est un nombre réel quelconque. Cette équation ne peut être satisfaite par une fonction de carré sommable, mais est en revanche satisfaite par la distribution de Dirac :

$$\psi_{x_0}(x) = B \delta(x - x_0) \quad . \quad (\text{C.4})$$

Il est alors nécessaire de généraliser le problème aux valeurs propres à des vecteurs qui n'appartiennent pas à l'espace de Hilbert. Ceci constitue un abus de langage de la part des physiciens, mais une formulation mathématique rigoureuse se révélerait très lourde à ce niveau et cette généralisation est particulièrement commode en pratique.

Nous appellerons valeur propre α de $\hat{A}$ un nombre tel que $\hat{A}|v_\alpha\rangle = \alpha|v_\alpha\rangle$, même si $|v_\alpha\rangle$ n'appartient pas à l'espace $\mathcal{E}_H$, mais à la condition que :

$$\int C(\alpha)|v_\alpha\rangle d\alpha \in \mathcal{E}_H \quad \text{si} \quad \int |C(\alpha)|^2 d\alpha < \infty \quad .$$

Dans les deux exemples ci-dessus, cette condition est réalisée. En effet, toute fonction de carré sommable $\psi(x)$ peut s'écrire :

$$\psi(x) = \int \exp(ip_0x/\hbar) \varphi(p_0) dp_0 \quad (\text{transformation de Fourier}) \quad ,$$

$$\psi(x) = \int \delta(x - x_0) \psi(x_0) dx_0 \quad (\text{définition de la distribution de Dirac}).$$

Considérons en revanche l'opérateur $\hat{Z} = \hat{p}\hat{x}^3 + \hat{x}^3\hat{p}$ qui est apparemment symétrique et qui serait hermitien si $\hat{x}$ et $\hat{p}$ étaient des matrices de dimension finie. En insérant l'expression $\hat{p} = -i\hbar d/dx$, on peut vérifier que la fonction de carré intégrable $\phi(x) = \lambda x^{-3/2} \exp(-a^2/4x^2)$, où a est réel et λ une constante de normalisation, satisfait l'équation aux valeurs propres pour $\hat{Z}$ avec la valeur propre imaginaire pure $z_0 = -4ia^2/\hbar$. Les opérateurs $\hat{x}$ et $\hat{p}$ sont de « bons » opérateurs auto-adjoints dans le sens que leur domaine (i.e. les fonctions auxquelles on peut les appliquer, le résultat appartenant à $\mathcal{E}_H$) est *dense* dans $\mathcal{E}_H$, ce qui n'est pas le cas de l'opérateur $\hat{Z}$ ci-dessus.

La relation d'orthogonalité de deux « vecteurs propres » $|v_\alpha\rangle$ et $|v_{\alpha'}\rangle$ devient (à une constante près) :

$$\langle v_\alpha | v_{\alpha'} \rangle = \delta(\alpha - \alpha') \quad . \quad (\text{C.5})$$

Les vecteurs $|v_\alpha\rangle$ sont des éléments d'espaces plus grands que $\mathcal{L}^2$; ce sont des distributions propres et non des fonctions propres.

Revenons maintenant au cas particulier des opérateurs impulsion et position. Notons $|p\rangle$ le vecteur propre de $\hat{p}_x$, associé à la valeur propre p (p réel) et $|x\rangle$ le vecteur propre de $\hat{x}$ associé à la valeur propre x (x réel). On a d'après (C.5) :

$$\langle p_0 | p_1 \rangle = \delta(p_0 - p_1) \quad \langle x_0 | x_1 \rangle = \delta(x_0 - x_1) \quad .$$

Vérifions ces résultats directement en revenant aux résultats (C.3,C.4). En faisant le choix $A = 1/\sqrt{2\pi\hbar}$ et $B = 1$, on a :

$$\begin{aligned}\langle x_0|x_1\rangle &= \int \psi_{x_0}^*(x)\psi_{x_1}(x)dx = \int \delta(x-x_0)\delta(x-x_1)dx = \delta(x_0-x_1) , \\ \langle p_0|p_1\rangle &= \int \psi_{p_0}^*(x)\psi_{p_1}(x)dx = \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{i(p_1-p_0)x/\hbar}dx = \delta(p_0-p_1) .\end{aligned}$$

Considérons maintenant un vecteur $|\psi\rangle$ de $\mathcal{L}^2$ et calculons le produit scalaire $\langle x_0|\psi\rangle$ et $\langle p_0|\psi\rangle$:

$$\begin{aligned}\langle x_0|\psi\rangle &= \int \psi_{x_0}^*(x)\psi(x)dx = \int \delta(x-x_0)\psi(x)dx , \\ \langle p_0|\psi\rangle &= \int \psi_{p_0}^*(x)\psi(x)dx = \int \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-ip_0x/\hbar}\psi(x)dx ,\end{aligned}$$

soit le résultat très simple :

$$\langle x_0|\psi\rangle = \psi(x_0) , \quad (\text{C.6})$$

$$\langle p_0|\psi\rangle = \varphi(p_0) , \quad (\text{C.7})$$

où $\varphi(p)$ désigne la transformée de Fourier de $\psi(x)$.

Considérons maintenant l'opérateur $\hat{O} = \int dx |x\rangle\langle x|$ et calculons pour deux vecteurs $|\psi\rangle$ et $|\chi\rangle$ de $\mathcal{E}_H$ la quantité $\langle\psi|\hat{O}|\chi\rangle$. On trouve en utilisant (C.6) :

$$\langle\psi|\hat{O}|\chi\rangle = \int \langle\psi|x\rangle\langle x|\chi\rangle dx = \int \psi^*(x)\chi(x)dx = \langle\psi|\chi\rangle .$$

Cette relation, valable pour tout couple $|\psi\rangle, |\chi\rangle$ entraîne que $\hat{O} = I_H$. La relation de fermeture pour la base continue $\{|x\rangle\}$ s'écrit donc :

$$\int |x\rangle\langle x| dx = I_H .$$

De même, pour la base continue $\{|p\rangle\}$, on obtient :

$$\int |p\rangle\langle p| dp = I_H .$$

Ces deux identités remplacent la relation (5.25) obtenue pour des bases dénombrables.

De même les résultats :

$$\begin{aligned}|\psi\rangle &= \int |x\rangle\langle x|\psi\rangle dx = \int \psi(x)|x\rangle dx \\ &= \int |p\rangle\langle p|\psi\rangle dp = \int \varphi(p)|p\rangle dp\end{aligned}$$

généralisent la décomposition :

$$|\psi\rangle = \sum_n C_n |n\rangle \quad C_n = \langle n|\psi\rangle \quad ,$$

les nombres $\psi(x)$ et $\varphi(p)$ s'interprétant donc comme les composantes du vecteur $|\psi\rangle$ sur les bases $|x\rangle$ et $|p\rangle$.

Dans ce cours, nous appelons *fonction d'onde* la quantité $\psi(x)$. Nous voyons ici qu'il s'agit d'une représentation particulière du vecteur d'état $|\psi\rangle$, représentation qui n'a pas plus de vertus intrinsèques que n'importe quelle autre (par exemple $\varphi(p)$ ou C_n) et qui est simplement plus commode pour décrire les propriétés spatiales du système (tout comme $\varphi(p)$ est commode pour décrire ses propriétés dans l'espace des impulsions). Il s'ensuit qu'il est coutumier d'appeler *fonction d'onde* toute représentation du vecteur d'état $|\psi\rangle$, en spécifiant bien entendu la base de référence. Néanmoins, pour éviter toute confusion de langage et pour nous conformer au chapitre 2, nous convenons de réserver ici le nom de fonction d'onde à la seule fonction $\psi(x)$ associée à la base position.

On peut enfin donner la « matrice de passage » de la base x à la base p :

$$\langle x_0|p_0\rangle = \int \psi_{x_0}^*(x) \psi_{p_0}(x) dx = \int \delta(x - x_0) \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_0x/\hbar} dx ,$$

soit :

$$\langle x_0|p_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_0x_0/\hbar} .$$

Remarques

1. Avec ces notations, la transformation de Fourier apparaît comme un simple changement de base :

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \langle x|\psi\rangle = \int \langle x|p\rangle \langle p|\psi\rangle dp = \int \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \varphi(p) dx , \\ \varphi(p) &= \langle p|\psi\rangle = \int dx \langle p|x\rangle \langle x|\psi\rangle = \int \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar} \psi(x) dx . \end{aligned}$$

2. Les opérateurs *position* et *impulsion* s'écrivent avec ces notations :

$$\hat{x} = \int x |x\rangle \langle x| dx \quad \hat{p} = \int p |p\rangle \langle p| dp .$$

Appendice D

L'opérateur densité

Mais je n'ai plus trouvé qu'un horrible mélange.

Racine, Athalie, Acte II, Scène 5

La formulation de la mécanique quantique présentée dans cet ouvrage repose sur le principe que l'on peut préparer un système donné dans un état décrit par un vecteur $|\psi\rangle$ de l'espace de Hilbert. Connaissant $|\psi\rangle$, nous pouvons alors calculer les probabilités de tous les résultats possibles d'une mesure donnée. De tels états sont appelés *états purs*. Cependant, il existe de nombreuses situations physiques pour lesquelles on ne peut pas disposer d'une connaissance complète de l'état du système. Les deux exemples qui suivent illustrent ce point.

Le premier concerne l'expérience de Stern et Gerlach. Les atomes d'argent qui émergent du four sont non polarisés. Cela signifie qu'on observe toujours deux taches d'égale intensité sur l'écran de détection, quelle que soit l'orientation du gradient de champ magnétique. Comment décrire l'état de spin ou de moment magnétique d'un atome d'argent dans cette situation ? Dans la ligne de pensée développée pour les états purs, on pourrait chercher à utiliser un état du type :

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + e^{i\phi}|-\rangle) . \quad (\text{D.1})$$

Avec un tel état, on pourrait en effet rendre compte de la probabilité $1/2$ de trouver $\pm\mu_0$ dans une mesure de $\hat{\mu}_z$, quelle que soit la valeur de la phase ϕ . Néanmoins la prescription (D.1) ne permet pas de rendre compte de l'ensemble des observations. Par exemple un appareil de Stern et Gerlach orienté selon la direction $\mathbf{u} = \cos\phi \mathbf{e}_x + \sin\phi \mathbf{e}_y$ donnera pour l'état (D.1) le seul résultat $+\mu_0$ avec probabilité 1. Cela est en contradiction avec l'observation expérimentale puisque toute orientation du gradient de champ magnétique donne $\pm\mu_0$ avec des probabilités égales.

Le deuxième exemple concerne une mesure incomplète. Considérons un oscillateur harmonique à deux dimensions de pulsation ω . Supposons qu'on mesure son énergie et qu'on trouve le résultat $2\hbar\omega$. Quel est l'état du système

après cette mesure ? Il n'y a pas de réponse unique à cette question, puisque $|n_x = 1, n_y = 0\rangle$, ou $|n_x = 0, n_y = 1\rangle$, ou n'importe quelle combinaison linéaire de ces deux états sont des choix possibles.

Par conséquent, il n'est pas toujours possible de définir de manière non ambiguë le vecteur d'état d'un système quantique. Nous devons remplacer cette notion par une autre formulation, plus générale, qui nous permettra de décrire des systèmes *mal préparés*, c'est-à-dire des systèmes pour lesquels toutes les quantités physiques associées à un ECOC n'ont pas été mesurées. Pour cela nous devons reformuler les principes de la mécanique quantique présentés dans le chapitre 5, en termes de *l'opérateur densité*. Nous commencerons par les cas particuliers où le système est effectivement décrit par un vecteur d'état. Dans ce cas, on dit que le système est dans un *état pur*. Nous passerons ensuite au cas général, correspondant par exemple aux deux exemples présentés ci-dessus, pour lesquels la description en terme de vecteurs d'états est impossible. Nous montrerons que la description en terme de d'opérateur densité est bien adaptée à ces situations, qu'on qualifie de *cas impurs* ou *mélanges statistiques*. Nous donnerons enfin quelques exemples d'application de l'opérateur densité, tels que la distribution de Wigner et la description de mesures effectuées sur des systèmes constitués de deux sous-systèmes intriqués.

1 Etats purs

1.1 Un outil mathématique : la trace d'un opérateur

Considérons un espace de Hilbert avec une base orthonormée $\{|n\rangle\}$ et un opérateur $\hat{A}$ agissant dans cet espace. La trace de $\hat{A}$ est définie par :

$$\text{Tr}(\hat{A}) = \sum_n \langle n | \hat{A} | n \rangle . \quad (\text{D.2})$$

La quantité $\text{Tr}(\hat{A})$ ne dépend pas du choix de la base $\{|n\rangle\}$. Si on considère une autre base orthonormée $\{|\bar{n}\rangle\}$, on a :

$$\begin{aligned} \sum_n \langle n | \hat{A} | n \rangle &= \sum_{n, \bar{n}, \bar{m}} \langle n | \bar{n} \rangle \langle \bar{n} | \hat{A} | \bar{m} \rangle \langle \bar{m} | n \rangle \\ &= \sum_{\bar{n}, \bar{m}} \langle \bar{n} | \hat{A} | \bar{m} \rangle \left(\sum_n \langle n | \bar{n} \rangle \langle \bar{m} | n \rangle \right) \\ &= \sum_{\bar{n}, \bar{m}} \langle \bar{n} | \hat{A} | \bar{m} \rangle \delta_{\bar{n}, \bar{m}} = \sum_{\bar{n}} \langle \bar{n} | \hat{A} | \bar{n} \rangle , \end{aligned}$$

où nous avons utilisé la relation de fermeture : $\sum_n |n\rangle \langle n| = \sum_{\bar{n}} |\bar{n}\rangle \langle \bar{n}| = \hat{1}$.

Une propriété importante de la trace est $\text{Tr}(\hat{A}\hat{B}) = \text{Tr}(\hat{B}\hat{A})$ pour toute

paire d'opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$, que ces opérateurs commutent ou non :

$$\begin{aligned}\text{Tr}(\hat{A}\hat{B}) &= \sum_n \langle n | \hat{A} \hat{B} | n \rangle = \sum_{n,m} \langle n | \hat{A} | m \rangle \langle m | \hat{B} | n \rangle = \sum_m \langle m | \hat{B} \hat{A} | m \rangle \\ &= \text{Tr}(\hat{B} \hat{A}) ,\end{aligned}\quad (\text{D.3})$$

où nous avons utilisé de nouveau la relation de fermeture.

Dans la suite, nous considérerons des opérateurs particuliers comme $\hat{A} = |\psi\rangle\langle\phi|$, où $|\psi\rangle$ and $|\phi\rangle$ sont deux états de l'espace de Hilbert. Dans ce cas, $\text{Tr}(\hat{A}\hat{B})$ est simplement l'élément de matrice de $\hat{B}$:

$$\text{Tr}(\hat{A}\hat{B}) = \sum_n \langle n | (|\psi\rangle\langle\phi|) \hat{B} | n \rangle = \sum_n \langle n | \psi \rangle \langle \phi | \hat{B} | n \rangle = \langle \phi | \hat{B} | \psi \rangle . \quad (\text{D.4})$$

En particulier, si nous considérons $\hat{B} = \hat{1}$ et $|\psi\rangle = |\phi\rangle$, où $|\psi\rangle$ est un vecteur de norme 1, nous trouvons $\text{Tr}(|\psi\rangle\langle\psi|) = \langle\psi|\psi\rangle = 1$.

1.2 L'opérateur densité pour des états purs

Considérons un système dans l'état $|\psi\rangle$. Nous définissons *l'opérateur densité* $\hat{\rho}(t)$ de la manière suivante :

$$\hat{\rho}(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| . \quad (\text{D.5})$$

L'opérateur $\hat{\rho}$ est hermitien et correspond au projecteur sur l'état $|\psi\rangle$. A partir des principes de la mécanique quantique présentés au chapitre 5, nous pouvons déduire les propriétés suivantes :

1) Si nous effectuons une mesure de la quantité physique A , correspondant à l'observable $\hat{A}$, la probabilité de trouver la valeur propre a_α est :

$$\mathcal{P}(a_\alpha) = \|\hat{P}_\alpha|\psi\rangle\|^2 = \langle\psi|\hat{P}_\alpha|\psi\rangle ,$$

où $\hat{P}_\alpha$ est le projecteur sur le sous-espace propre de $\hat{A}$ correspondant à la valeur propre a_α . Cela peut aussi s'écrire :

$$\mathcal{P}(a_\alpha) = \text{Tr}(\hat{P}_\alpha \hat{\rho}) . \quad (\text{D.6})$$

En particulier, la valeur moyenne $\langle a \rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$ est égale à :

$$\langle a \rangle = \text{Tr}(\hat{A} \hat{\rho}) . \quad (\text{D.7})$$

2) Immédiatement après une mesure donnant le résultat a_α , l'état du système est $|\psi'\rangle = \hat{P}_\alpha|\psi\rangle/\|\hat{P}_\alpha|\psi\rangle\|$. L'opérateur densité correspondant est donc :

$$\hat{\rho}' = \frac{\hat{P}_\alpha \hat{\rho} \hat{P}_\alpha}{\mathcal{P}(a_\alpha)} . \quad (\text{D.8})$$

3) Notons $\hat{H}(t)$ l'hamiltonien du système. Tant qu'aucune mesure n'est effectuée, l'évolution du système est donnée par l'équation de Schrödinger. L'opérateur densité vérifie donc :

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} \langle\psi(t)| + i\hbar |\psi(t)\rangle \frac{d\langle\psi(t)|}{dt} = \hat{H}|\psi(t)\rangle \langle\psi(t)| - |\psi(t)\rangle \langle\psi(t)| \hat{H}$$

ce qui s'écrit aussi :

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)] . \quad (\text{D.9})$$

1.3 Formulation équivalente de la mécanique quantique pour des états purs

Nous pouvons maintenant reformuler les principes de la mécanique quantique en terme de l'opérateur densité au lieu du vecteur d'état :

Premier principe (formulation équivalente) :

A tout système physique est associé un espace de Hilbert approprié $\mathcal{E}_H$. A tout instant t , l'état du système est complètement déterminé par un opérateur densité $\hat{\rho}(t)$. Cet opérateur est hermitien et satisfait la condition de normalisation $\text{Tr}(\hat{\rho}(t)) = 1$.

Cas particulier :

Si le système est dans un état pur, $\hat{\rho}(t)$ a une valeur propre égale à 1 et toutes les autres valeurs propres sont nulles.

Deuxième et troisième principes :

Les principes concernant la mesure de quantités physiques et l'évolution dans le temps (5.40), (5.41) and (5.48) sont remplacés par (D.6), (D.8) et (D.9).

Remarquons que l'hypothèse concernant les valeurs propres de $\hat{\rho}(t)$ est équivalente à la formulation en termes de vecteur d'état $|\psi\rangle$. En effet $\hat{\rho}$ peut être diagonalisé puisqu'il est hermitien. La condition $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$ entraîne :

$$\sum_n \Pi_n = 1 ,$$

où les Π_n sont les valeurs propres de $\hat{\rho}$. Par hypothèse, toutes les valeurs propres de $\hat{\rho}$ sont nulles sauf une. Notons $\Pi_1 = 1$ la valeur propre non nulle et $|\psi\rangle$ le vecteur propre correspondant. Nous avons par construction $\hat{\rho} = |\psi\rangle \langle\psi|$.

A ce stade, il semble que nous avons seulement compliqué les principes présentés au chapitre 5. Néanmoins, nous montrerons au paragraphe suivant que cette complication apparente permet de décrire des situations plus générales, correspondant aux états incomplètement préparés mentionnés dans l'introduction.

2 Mélanges statistiques

2.1 Un cas particulier : le spin 1/2 non polarisé

Considérons les atomes non polarisés sortant du four dans une expérience de Stern et Gerlach. Comme mentionné plus haut, les probabilités pour trouver $\pm\hbar/2$ dans une mesure de $\hat{S}_{\mathbf{u}} = \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{u}$ sont égales à 1/2 pour n'importe quelle orientation $\mathbf{u}$ de l'aimant. Nous avons également indiqué qu'aucun vecteur d'état $|\psi\rangle$ ne permet de rendre compte de ce résultat. En revanche, il est facile de trouver l'opérateur densité correspondant, en supposant que (D.7) reste valable pour des mélanges statistiques :

$$\hat{\rho}_{\text{nonpol.}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \hat{1}, \quad (\text{D.10})$$

qui garde la même forme dans toute base orthonormée. En effet, on trouve dans ce cas $\text{Tr}(\hat{S}_{\mathbf{u}} \hat{\rho}_{\text{nonpol.}}) = (1/2) \text{Tr}(\hat{S}_{\mathbf{u}}) = 0$, puisque la trace de chacune des trois matrices de Pauli est nulle.

La signification suivante de (D.10) est la suivante. Dans la base propre $|\pm\rangle$ de $\hat{S}_z$, l'opérateur densité s'écrit :

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} |+\rangle\langle+| + \frac{1}{2} |-\rangle\langle-|.$$

Nous pouvons décrire le calcul de la valeur moyenne de n'importe quel opérateur $\hat{A}$ de la manière suivante.

1. Supposons que le système est dans l'état $|+\rangle$ et calculons la valeur moyenne correspondante :

$$\langle a \rangle^{(+)} = \langle + | \hat{A} | + \rangle = \text{Tr}(\hat{A} |+\rangle\langle+|).$$

2. De même, supposons que le système est dans l'état $|-\rangle$ et calculons $\langle a \rangle^{(-)}$.

3. Moyennons les deux résultats avec des poids égaux :

$$\text{Tr}(\hat{A} \hat{\rho}_{\text{nonpol.}}) = \frac{1}{2} \langle a \rangle^{(+)} + \frac{1}{2} \langle a \rangle^{(-)}.$$

Cette procédure est très différente de celle qu'on suivrait si le système était dans un état pur, par exemple $|+\rangle_x = (|+\rangle + |-\rangle)/\sqrt{2}$. Dans ce cas, on devrait travailler avec des amplitudes de probabilités, et des phénomènes d'interférence pourraient se produire, puisque on partirait d'une superposition cohérente des états $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Au contraire, pour un spin 1/2 non polarisé, nous moyennons simplement les deux résultats associés aux deux états possibles $|\pm\rangle$, comme on le ferait dans une description probabiliste classique. La situation décrite par (D.10) est souvent appelée « mélange incohérent », par opposition avec la superposition cohérente $|+\rangle_x$, pour laquelle l'opérateur densité s'écrit :

$$\hat{\rho}_{\text{pol. selon } x} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{D.11})$$

2.2 L'opérateur densité pour un mélange statistique

Généralisons maintenant à un système quantique quelconque ce que nous venons de voir pour un spin 1/2 non polarisé. Nous supposons que l'opérateur densité le plus général obéit aux propriétés suivantes :

Premier principe (suite) :

Cas général :

L'opérateur densité est hermitien et satisfait la condition de normalisation $\text{Tr}(\hat{\rho}(t)) = 1$. Toutes les valeurs propres Π_i de $\hat{\rho}$ vérifient :

$$0 \leq \Pi_i \leq 1 . \quad (\text{D.12})$$

Le deuxième et troisième principes sont toujours décrits mathématiquement par (D.6), (D.7), (D.8) et (D.9).

L'interprétation physique de cette distribution est la suivante. Considérons une base propre $\{|\psi_i\rangle\}$ de $\hat{\rho}$; nous avons par définition :

$$\hat{\rho} = \sum_i \Pi_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| .$$

L'ensemble des nombres positifs Π_i peut être interprété comme une distribution de probabilité puisque $\text{Tr}(\hat{\rho}) = \sum_i \Pi_i = 1$. Le calcul de la valeur moyenne d'une grandeur physique A s'écrit :

$$\langle a \rangle = \text{Tr}(\hat{A} \hat{\rho}) = \sum_i \Pi_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle .$$

Cela signifie qu'on peut d'abord calculer les différentes valeurs moyennes $\langle a \rangle^{(i)}$ en supposant que le système est dans l'état pur $|\psi_i\rangle$, puis moyenner les différents résultats $\langle a \rangle^{(i)}$ avec les poids statistiques Π_i .

Supposons que l'on réalise une expérience avec un système (par exemple un atome dans l'expérience de Stern et Gerlach) dont l'état correspond au mélange statistique $\hat{\rho} = \sum_i \Pi_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$. Tout se passe comme si on disposait d'un état $|\psi_j\rangle$ choisit aléatoirement par un « acteur extérieur » parmi l'ensemble des états possibles $\{|\psi_i\rangle\}$. La probabilité pour que « l'acteur » choisisse $|\psi_j\rangle$ est Π_j . La séquence complète des mesures faites sur ce système particulier (par exemple grâce à une série d'aimants Stern et Gerlach) doit être analysée comme si le système était initialement dans l'état $|\psi_j\rangle$ et rien d'autre. Ensuite, la même séquence expérimentale réalisée une deuxième fois (avec un autre atome) correspondra à un autre état $|\psi_k\rangle$, également tiré au sort dans l'ensemble $\{|\psi_i\rangle\}$ des états propres de $\hat{\rho}$, et ainsi de suite.

Un mélange statistique est donc complètement différent d'un cas pur, où le système se trouve dans une superposition cohérente, par exemple $|\psi\rangle =$

$\sum_i \sqrt{\Pi_i} |\psi_i\rangle$. Dans ce dernier cas, en réalisant la même séquence expérimentale sur plusieurs systèmes tous préparés dans l'état $|\psi\rangle$, l'expérience permet de mettre en évidence les interférences entre les différentes amplitudes de probabilité $\sqrt{\Pi_i}$.

3 Exemples d'opérateurs densité

3.1 Les ensembles micro-canoniques et canoniques

Considérons un système pour lequel la seule information disponible est : *le système est avec certitude (i.e. une probabilité 1) dans un sous-espace $\mathcal{F}$ de l'espace de Hilbert $\mathcal{E}$* . Par exemple, l'état de l'oscillateur harmonique mentionné dans l'introduction est dans le sous-espace de dimension 2 engendré par $\{|n_x = 1, n_y = 0\rangle, |n_x = 0, n_y = 1\rangle\}$ si une mesure de son énergie a donné le résultat $2\hbar\omega$.

Si la dimension d de $\mathcal{F}$ est strictement plus grande que 1, le système n'est pas dans un état pur et il doit être décrit par un opérateur densité. Nous postulons que cet opérateur est :

$$\hat{\rho} = \frac{1}{d} \hat{P}_{\mathcal{F}} , \quad (\text{D.13})$$

où $\hat{P}_{\mathcal{F}}$ est le projecteur sur ce sous-espace. Introduisons une base orthonormée $|\psi_i\rangle$ ($i = 1, \dots, d$) de $\mathcal{F}$; l'opérateur densité s'écrit :

$$\hat{\rho} = \frac{1}{d} \sum_{i=1}^d |\psi_i\rangle \langle \psi_i| . \quad (\text{D.14})$$

Ce choix, appelé opérateur densité micro-canonique, est intuitif. Puisqu'on ne dispose d'aucune information concernant l'état particulier qui est occupé à l'intérieur de $\mathcal{F}$, nous attribuons une même probabilité à chaque état possible à l'intérieur de ce sous-espace. C'est une généralisation directe de ce que nous avons fait en (D.10) pour un spin 1/2 non polarisé.

Ce principe est à la base de la physique statistique quantique. Il permet de construire l'ensemble canonique, qui décrit l'état d'équilibre d'un système $\mathcal{S}$ en interaction faible avec un grand réservoir d'énergie. L'opérateur densité de $\mathcal{S}$ est :

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})} , \quad (\text{D.15})$$

où β est relié à la température T du réservoir ($\beta = (k_B T)^{-1}$) et où $\hat{H}$ est l'hamiltonien de $\mathcal{S}$, en l'absence de couplage avec le réservoir.

A partir de (D.15), on déduit en particulier la loi de Boltzmann. Considérons deux énergies E_n et E_m , qui sont deux valeurs propres non dégénérées de $\hat{H}$. Dans une mesure d'énergie, les probabilités respectives P_n et P_m de trouver les résultats E_n et E_m sont telles que $P_n/P_m = \exp(-(E_n - E_m)/k_B T)$.

3.2 La distribution de Wigner d'une particule ponctuelle sans spin

Considérons une particule ponctuelle de masse m et de spin 0. L'opérateur densité $\hat{\rho}$ décrivant l'état de la particule peut être développé sur la base continue $|\mathbf{r}\rangle$ associée à l'opérateur position de la particule. Introduisons :

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \mathbf{r} | \hat{\rho} | \mathbf{r}' \rangle , \quad (\text{D.16})$$

qui est une fonction complexe de $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$. Les principes posés plus haut entraînent que la quantité $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ est positive, et qu'elle donne la probabilité de trouver la particule en $\mathbf{r}$ (à d^3r près) :

$$d^3P = \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d^3r \quad \text{et} \quad \int \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d^3r = 1 .$$

La distribution de Wigner $w(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ de l'opérateur densité $\hat{\rho}$ est définie par :

$$w(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \rho\left(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{u}}{2}, \mathbf{r} + \frac{\mathbf{u}}{2}\right) e^{i\mathbf{u}\cdot\mathbf{p}/\hbar} d^3u , \quad (\text{D.17})$$

où $\mathbf{p}$ a la dimension d'une impulsion. Puisque $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho^*(\mathbf{r}', \mathbf{r})$, cette quantité vérifie :

$$w(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad \text{réel} \quad ; \quad \iint w(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3r d^3p = 1 . \quad (\text{D.18})$$

La valeur moyenne d'une quantité physique dépendant seulement de la position $A(\mathbf{r})$ ou de l'impulsion $B(\mathbf{p})$ a une expression très simple en terme de la distribution de Wigner :

$$\langle a \rangle = \text{Tr}(A(\hat{\mathbf{r}}) \hat{\rho}) = \iint A(\mathbf{r}) w(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3r d^3p , \quad (\text{D.19})$$

$$\langle b \rangle = \text{Tr}(B(\hat{\mathbf{p}}) \hat{\rho}) = \iint B(\mathbf{p}) w(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3r d^3p . \quad (\text{D.20})$$

A partir de (D.18), (D.19) et (D.20), on pourrait être tenté de déduire que $w(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ est la densité dans l'espace des phases pour la particule considérée, c'est-à-dire que $w(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3r d^3p$ représente la probabilité de trouver la particule au point $\mathbf{r}$ (à d^3r près) avec l'impulsion $\mathbf{p}$ (à d^3p près). C'est bien sûr faux puisqu'une telle assertion n'a pas de sens dans le cadre de la mécanique quantique si $d^3r d^3p$ est plus petit que $\hbar^3$. Par ailleurs, rien ne garantit que $w(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ soit une quantité positive ; en fait, on peut aisément trouver des situations pour lesquelles $w(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ est négatif dans certaines régions de l'espace des phases.

Supposons que la particule soit soumise au potentiel $V(\mathbf{r})$, de sorte que l'hamiltonien est $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + V(\hat{\mathbf{r}})$. Nous laissons au lecteur le soin de montrer en exercice que l'équation de mouvement de $w(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, déduite de (D.9) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} w = K[w] , \quad (\text{D.21})$$

avec :

$$K[w] = \int \mathcal{N}(\mathbf{r}, \mathbf{q}) w(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \mathbf{q}, t) d^3q \quad (\text{D.22})$$

et

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}, \mathbf{q}) = \frac{1}{i\hbar} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \left(V(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{u}}{2}) - V(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{u}}{2}) \right) e^{i\mathbf{u} \cdot \mathbf{q}/\hbar} d^3u . \quad (\text{D.23})$$

L'équation intégral-différentielle (D.21)-(D.22) est plus compliquée que son équivalent classique donnant l'évolution de la densité dans l'espace des phases. Dans le cas classique, on trouve l'équation de Liouville, qui a la même structure que (D.21), mais où (D.22) est remplacée par :

$$K[w]|_{\text{class.}} = \nabla_{\mathbf{r}} V \cdot \nabla_{\mathbf{p}} w . \quad (\text{D.24})$$

Le fait que l'équation classique, qui est locale en $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$, soit remplacée dans le monde quantique par une équation intégral-différentielle est une manifestation directe des propriétés étudiées tout au long de ce livre. Par exemple, dans le problème du double puits, en raison de la non-localité de (D.23) vis à vis du potentiel $V(\mathbf{r})$, la particule localisée initialement dans le puits de gauche « ressent » l'existence du puits de droite et elle finit par l'atteindre après un certain temps.

Il y a deux cas où les évolutions classique et quantique coïncident, au moins de manière approchée :

1) Si le potentiel $V(\mathbf{r})$ varie linéairement ou quadratiquement avec la position, alors (D.22) et (D.24) sont égales. Considérons par exemple le potentiel harmonique isotrope $V(\mathbf{r}) = m\omega^2 r^2/2$. Le noyau $\mathcal{N}(\mathbf{r}, \mathbf{q})$ vaut dans ce cas :

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}, \mathbf{q}) = m\omega^2 \mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{q}} \delta(\mathbf{q})$$

où nous avons utilisé $\delta(\mathbf{q}) = (2\pi\hbar)^{-3} \int e^{i\mathbf{u} \cdot \mathbf{q}/\hbar} d^3u$. Une intégration par parties dans (D.22) donne alors $K[w] = m\omega^2 \mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} w = K[w]|_{\text{class.}}$. L'équivalence pour un oscillateur harmonique entre l'évolution de la densité dans l'espace des phases classique et $w(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ généralise le résultat du chapitre 7, § 3.2, où nous avons montré que les évolutions classiques et quantiques de la position moyenne et de l'impulsion moyenne coïncident.

2) Supposons que $w(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \mathbf{q})$ varie doucement avec $\mathbf{q}$ dans l'intégrale (D.22). Nous pouvons alors faire l'approximation :

$$w(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \mathbf{q}) \simeq w(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - (\mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{p}}) w .$$

En utilisant $\int \mathcal{N}(\mathbf{r}, \mathbf{q}) d^3q = 0$ et $\int \mathbf{q} \mathcal{N}(\mathbf{r}, \mathbf{q}) d^3q = -\nabla_{\mathbf{r}} V$, nous obtenons $K[w] \simeq K[w]|_{\text{class.}}$. Pour que cette approximation soit correcte, il faut que la largeur en $\mathbf{q}$ de $\mathcal{N}$ soit beaucoup plus petite que l'échelle d'impulsion Δp caractéristique de $w(\mathbf{r}, \mathbf{p})$. La variation en $\mathbf{q}$ de $\mathcal{N}$ est directement reliée à la transformée de Fourier du potentiel $V(\mathbf{r})$. Par conséquent, si on note r_0 l'échelle typique de variation de $V(\mathbf{r})$, cette approximation est valable si $r_0 \gg \hbar / \Delta p$. Cela généralise la discussion de la validité du théorème d'Ehrenfest (chapitre 7, § 3.2).

4 Systèmes intriqués

4.1 Opérateur densité réduit

Considérons un système quantique $\mathcal{S}$ formé de deux sous-systèmes $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$. L'espace de Hilbert associé à $\mathcal{S}$ est $\mathcal{E}_A \otimes \mathcal{E}_B$. Notons $\{|\psi_n\rangle\}$ une base de $\mathcal{E}_A$ et $\{|\phi_m\rangle\}$ une base de $\mathcal{E}_B$.

Considérons l'opérateur densité $\hat{\rho}$ du système complet, et définissons les opérateurs densité réduits $\hat{\rho}_A$ et $\hat{\rho}_B$ agissant dans $\mathcal{E}_A$ et $\mathcal{E}_B$ respectivement :

$$\langle \psi_n | \hat{\rho}_A | \psi_{n'} \rangle = \sum_m \langle \psi_n; \phi_m | \hat{\rho} | \psi_{n'}; \phi_m \rangle , \quad (\text{D.25})$$

$$\langle \phi_m | \hat{\rho}_B | \phi_{m'} \rangle = \sum_n \langle \psi_n; \phi_m | \hat{\rho} | \psi_n; \phi_{m'} \rangle . \quad (\text{D.26})$$

Ces opérateurs densité réduits sont également appelés *traces partielles* de $\hat{\rho}$ sur $\mathcal{B}$ et sur $\mathcal{A}$ et ils sont notés $\hat{\rho}_A = \text{Tr}_B(\hat{\rho})$ et $\hat{\rho}_B = \text{Tr}_A(\hat{\rho})$.

On vérifie que $\hat{\rho}_A$ et $\hat{\rho}_B$ satisfont les propriétés d'un opérateur densité dans les espaces $\mathcal{E}_A$ et $\mathcal{E}_B$. Ils sont tous deux hermitiens, de trace 1 puisque $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$. De plus, pour tout projecteur $\hat{P}_A$ sur un sous-espace $\mathcal{E}_A$, on trouve :

$$\text{Tr}(\hat{P}_A \hat{\rho}_A) = \text{Tr}((\hat{P}_A \otimes \hat{1}_B) \hat{\rho}) \geq 0 ,$$

où la dernière inégalité est la conséquence du fait que toutes les valeurs propres de $\hat{\rho}$ sont positives. On en déduit que toutes les valeurs propres de $\hat{\rho}_A$ sont également positives (et de même pour $\hat{\rho}_B$).

L'utilité de $\hat{\rho}_A$ et $\hat{\rho}_B$ apparaît quand on cherche à mesurer une grandeur physique associée à un des deux sous-systèmes seulement. Supposons par exemple qu'on s'intéresse à l'observable $\hat{A} \otimes \hat{1}_B$. La probabilité de trouver la valeur propre a_α de $\hat{A}$ est (cf. (D.6)) :

$$\mathcal{P}(a_\alpha) = \text{Tr}((P_\alpha \otimes \hat{1}_B) \hat{\rho}) = \text{Tr}(P_\alpha \hat{\rho}_A) .$$

En particulier, la valeur moyenne de A est $\langle a \rangle = \text{Tr}(\hat{A} \hat{\rho}_A)$.

Pour résumer, quand une mesure est effectuée sur le sous-système $\mathcal{A}$ seulement, toutes les prédictions concernant cette mesure peuvent être faites à partir de l'opérateur densité réduit $\hat{\rho}_A$.

4.2 Evolution d'un opérateur densité réduit

Supposons que le système $\mathcal{S}$ soit isolé, et que les deux sous-systèmes $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ n'interagissent pas entre eux. L'hamiltonien total a donc la structure suivante :

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B ,$$

où $\hat{H}_A = \hat{H}_A \otimes \hat{1}_B$ (resp. $\hat{H}_B = \hat{1}_A \otimes \hat{H}_B$) est l'hamiltonien du système $\mathcal{A}$ (resp. $\mathcal{B}$). En utilisant le résultat général (D.9), nous obtenons :

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}_A}{dt} = [\hat{H}_A, \hat{\rho}_A] \quad i\hbar \frac{d\hat{\rho}_B}{dt} = [\hat{H}_B, \hat{\rho}_B] . \quad (\text{D.27})$$

Cela signifie que si les deux sous-systèmes n'interagissent pas, chaque opérateur densité réduit $\hat{\rho}_A$ (resp. $\hat{\rho}_B$) évolue sous l'action de l'hamiltonien du sous-système $\hat{H}_A$ (resp. $\hat{H}_B$) uniquement.

4.3 Intrication et mesure

En général, l'opérateur densité $\hat{\rho}$ du système total n'est pas factorisé, et diffère donc du produit tensoriel $\hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B$. Considérons par exemple le système $\mathcal{S}$ constitué par deux spins $1/2$, préparés dans l'état singulet : $|\Psi\rangle = (|+\rangle; -\rangle - |-\rangle; +\rangle)/\sqrt{2}$. Les opérateurs densité réduits se calculent aisément : $\hat{\rho}_A = \hat{1}_A/2$ et $\hat{\rho}_B = \hat{1}_B/2$. Cela entraîne que lors d'une série de mesures effectuées sur le sous-système $\mathcal{A}$ uniquement (ou sur $\mathcal{B}$ uniquement), tout se passera comme si les spins $\mathcal{A}$ (ou $\mathcal{B}$) étaient non polarisés. Dans ce cas particulier, nous obtenons :

$$\hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B = \frac{1}{4} \hat{1}_S \neq |\Psi\rangle\langle\Psi| .$$

La différence entre $\hat{\rho}$ et $\hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B$ signifie qu'on ne peut déterminer l'état initial $|\Psi\rangle$ du système total que si on effectue une corrélation entre les résultats des mesures effectuées sur $\mathcal{A}$ et celles effectuées sur $\mathcal{B}$.

Finalement, montrons qu'une mesure effectuée par Bernard sur le sous-système $\mathcal{B}$, et la « réduction du paquet d'onde » qui s'ensuit, n'a pas d'influence¹ sur la valeur moyenne des résultats trouvés par Alice lors d'une mesure effectuée sur le sous-système $\mathcal{A}$. Tout d'abord, si Alice mesure une quantité physique A sur le sous-système $\mathcal{A}$ sans que Bernard n'ait rien fait, la valeur moyenne des résultats possibles d'Alice est $\langle a \rangle = \text{Tr}(\hat{A} \hat{\rho})$. Supposons maintenant que Bernard effectue la mesure d'une quantité physique B sur le sous-système $\mathcal{B}$ *avant* qu'Alice ne mesure A . La question suivante se pose : la mesure de Bernard change-t-elle la valeur moyenne du résultat d'Alice ?

Après la mesure de la quantité B sur le système $\mathcal{B}$, qui a donné le résultat b_β , le nouvel opérateur densité du système total est (cf. (D.8)) :

$$\hat{\rho}'(b_\beta) = \frac{(\hat{1}_A \otimes \hat{P}_\beta) \hat{\rho} (\hat{1}_A \otimes \hat{P}_\beta)}{\mathcal{P}(b_\beta)} . \quad (\text{D.28})$$

Pour un résultat donné b_β de la mesure de B , la valeur moyenne de la quantité physique A est : $\langle a \rangle_{b_\beta} = \text{Tr}(\hat{A} \hat{\rho}'(b_\beta))$. En général, ce nombre dépend du résultat b_β trouvé par Bernard, puisqu'il peut exister des corrélations entre les deux sous-systèmes $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$.

Supposons qu'Alice sache que Bernard a effectué une mesure, mais qu'elle ne connaisse pas le résultat b_β . Pour calculer la valeur moyenne de ses propres résultats de mesure, elle doit moyenner ses prédictions sur les résultats pos-

¹Cela garantit qu'il n'y a pas de transmission d'information instantanée dans une expérience de type EPR, comme celle discutée au chapitre 14.

sibles de Bernard :

$$\langle a \rangle = \sum_{b_\beta} \mathcal{P}(b_\beta) \langle a \rangle_{b_\beta} = \sum_{b_\beta} \text{Tr} \left((\hat{A} \otimes P_\beta) \hat{\rho} \right) = \text{Tr} \left((\hat{A} \otimes \hat{1}_B) \hat{\rho} \right) .$$

Cela coïncide avec la prévision pour la valeur moyenne de A quand Bernard n'a effectué aucune mesure. Par conséquent, Alice, en mesurant une quantité de $\mathcal{A}$, ne peut pas savoir si Bernard a effectué ou non une mesure sur $\mathcal{B}$.

Résumons les résultats de cette section : lorsqu'un système $\mathcal{A}$ est isolé pendant un intervalle de temps (t_i, t_f) , nous pouvons calculer les propriétés physiques de ce système (probabilités des différents résultats de mesure) en utilisant uniquement l'opérateur densité réduit de ce système à l'instant initial t_i , et en déterminant l'évolution de cet opérateur $\hat{\rho}_A$ grâce à (D.27). Cela est valable même si $\mathcal{A}$ a interagi avec un autre système $\mathcal{B}$ (ou plusieurs autres) avant l'instant t_i et si le système total $\mathcal{A}+\mathcal{B}$ est dans un état intriqué à l'instant t_i . En revanche, c'est uniquement à partir de l'opérateur densité total $\hat{\rho}$ (et pas $\hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B$) que les corrélations entre les mesures effectuées sur $\mathcal{A}$ et sur $\mathcal{B}$ peuvent être calculées de manière correcte.

Pour en savoir plus

- Propriétés générales de l'opérateur densité : U. Fano, *Review of Modern Physics* **29**, 74 (1957) ; D. Ter Haar, *Report of Progress in Physics* **24**, 304 (1961).
- La distribution de Wigner : E.P. Wigner, *Phys. Rev.* **40**, 749 (1932) ; T. Takabayasi, *Progress in Theoretical Physics* **11**, 341 (1954) ; S.R. De Groot and L. G. Suttrop, *Foundations of Electrodynamics* (Amsterdam, North-Holland, 1972).

Exercices

- 1. Trace de $\hat{\rho}^2$.** Montrer que $\text{Tr}(\hat{\rho}^2) \leq 1$, et que $\text{Tr}(\hat{\rho}^2) = 1$ uniquement pour un état pur.
- 2. Evolution d'un état pur.** En utilisant le résultat de l'exercice précédent et l'équation d'évolution (D.9), montrer qu'un état pur reste un état pur lors d'une évolution hamiltonienne.
- 3. Inégalités vérifiées par $\hat{\rho}$.** Montrer que $|\langle \psi | \hat{\rho} | \phi \rangle|^2 \leq \langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle \langle \phi | \hat{\rho} | \phi \rangle$ pour toute paire d'états $|\psi\rangle, |\phi\rangle$ orthogonaux.
- 4. Opérateur densité d'un spin 1/2.** Montrer que l'opérateur densité d'un spin 1/2 peut toujours s'écrire $\hat{\rho} = (a_0 \hat{1} + \mathbf{a} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) / 2$, où les σ_i ($i = x, y, z$) sont les matrices de Pauli matrices et les quatre nombres a_0, a_i ($i = x, y, z$) sont réels. Déterminer les contraintes existant sur ces nombres. Calculer le spin moyen $\langle \mathbf{S} \rangle$ pour cet opérateur densité et retrouver les deux cas limites correspondant à un spin complètement polarisé et non polarisé.

Appendice E

Solutions des exercices

*S'il n'y a pas de solution,
c'est qu'il n'y a pas de problème.
4^e principe Shadok*

Chapitre 1

1. Effet photoélectrique sur les métaux.

- a) $h = 4,1 \cdot 10^{-15}$ eV s. b) $E = 1,74$ eV. c) $\lambda = 0,71 \mu\text{m}$.

2. Flux de photons.

- a) $N \sim 1,5 \cdot 10^{30}$. b) $N \sim 5000$ pour une pupille de surface 12 mm^2 .

3. Ordres de grandeur de longueurs d'onde de de Broglie.

a) $\lambda = 0,124 \text{ nm}$; b) pour $E = 0,025 \text{ eV}$, $\lambda = 0,18 \text{ nm}$. Ces deux longueurs d'onde sont de l'ordre des distances atomiques et peuvent être utilisées dans des expériences de diffraction sur des atomes ou des molécules.

4. Longueurs d'onde de de Broglie dans le domaine relativiste. Ces électrons sont ultra-relativistes ($E \simeq pc$) et on trouve $\lambda \simeq hc/E \sim 10^{-17} \text{ m}$. Pour sonder la matière à une échelle de distance inférieure au fermi (10^{-15} m), des longueurs d'onde plus petites que cette valeur sont indispensables.

Chapitre 2

1. Vitesse de groupe et vitesse de phase.

- a. $\omega^2 = k^2 c^2 + m^2 c^4 / \hbar^2$. La fréquence ω doit être plus grande qu'une fréquence de coupure $|\omega| > \omega_0 = mc^2 / \hbar$. En dessous de cette fréquence, les ondes libres ne se propagent pas.
- b. Grâce à la relation $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$, on retrouve $E = \hbar \omega$. La fréquence de coupure correspond simplement à la condition $E \geq mc^2$.

c. $v_g = d\omega/dk = \hbar k^2/\omega \leq c$ et $v_\varphi = \omega/k \geq c$; par conséquent $v_g v_\varphi = c^2$.

2. Etallement du paquet d'ondes d'une particule libre.

a. En utilisant une méthode similaire à (2.26), on déduit de l'équation de Schrödinger :

$$\frac{d\langle x^2 \rangle_t}{dt} = \frac{i\hbar}{m} \int x \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx .$$

b. L'équation de Schrödinger donne :

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\hbar^2}{2m^2} \int x \left(\psi \frac{\partial^3 \psi^*}{\partial x^3} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) dx + \text{c.c.} .$$

En utilisant

$$\psi \frac{\partial^3 \psi^*}{\partial x^3} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} + \text{c.c.} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} + \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - 2 \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right)$$

et une intégration par parties, nous obtenons :

$$\frac{dA}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m^2} \int \left(\psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} + \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right) dx + \frac{\hbar^2}{m^2} \int \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} dx ,$$

et une deuxième intégration par parties du premier terme du membre de droite conduit au résultat indiqué pour $B(t)$.

c. En utilisant de nouveau l'équation de Schrödinger, nous obtenons :

$$\frac{dB}{dt} = \frac{i\hbar^3}{m^3} \int \left(\frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial^3 \psi^*}{\partial x^3} \right) dx ,$$

et une intégration par parties permet de montrer que ce terme est nul. Le coefficient B est une constante et nous poserons dans la suite $B = 2v_1^2$, où v_1 a la dimension d'une vitesse.

d. L'intégration de l'équation d'évolution de $A(t)$ donne $A(t) = 2v_1^2 t + \xi_0$ et $\langle x^2 \rangle_t = \langle x^2 \rangle_0 + \xi_0 t + v_1^2 t^2$.

e. En utilisant $\langle x \rangle_t = \langle x_0 \rangle_0 + v_0 t$, nous obtenons pour $\Delta x_t^2 = \langle x^2 \rangle_t - \langle x \rangle_t^2$ le résultat (2.29).

Remarque : ces résultats pourront être retrouvés simplement en utilisant le théorème d'Ehrenfest (chapitre 7).

3. Le paquet d'ondes gaussien.

a. A $t = 0$, nous avons :

$$\psi(x, 0) = (\sigma^2/\pi)^{1/4} e^{ip_0 x/\hbar} e^{-x^2 \sigma^2/2}$$

et :

$$\langle x \rangle_0 = 0 \quad \langle p \rangle_0 = p_0 \quad \Delta x_0 = \frac{1}{\sigma\sqrt{2}} \quad \Delta p_0 = \frac{\sigma\hbar}{\sqrt{2}},$$

d'où le résultat $\Delta x_0 \Delta p_0 = \hbar/2$. L'inégalité de Heisenberg est saturée pour un paquet d'ondes gaussien.

- b. A l'instant t , la fonction d'onde $\psi(x, t)$ est la transformée de Fourier de $e^{-ip^2 t/(2m\hbar)} \varphi(p)$, ce qui est encore l'exponentielle d'un polynôme du second degré en p (avec des coefficients complexes). Les résultats généraux concernant la transformée de Fourier de fonctions gaussiennes s'appliquent et on obtient après un calcul relativement long :

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\Delta x(t) \sqrt{2\pi}} \exp \left(- \left(x - \frac{p_0 t}{m} \right)^2 \frac{1}{2\Delta x^2(t)} \right),$$

où $\Delta x^2(t)$ est donné en (2.46). On retrouve sur ce cas particulier les résultats généraux du chapitre 2 et de l'exercice précédent : propagation du centre du paquet d'ondes à la vitesse $\langle p \rangle_0/m$, variation quadratique de la variance du paquet d'ondes.

4. Taille et énergie caractéristiques dans un potentiel linéaire ou quadratique. Pour un potentiel quadratique, la relation (2.38) avec $\gamma = 1$ conduit à la valeur suivante pour l'énergie de l'état fondamental :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m \Delta x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 \Delta x^2,$$

qui est minimal pour $\Delta x = \sqrt{\hbar/m\omega}$, avec $E = \hbar\omega$ dans ce cas. C'est effectivement l'ordre de grandeur correct pour l'extension et l'énergie de l'état fondamental : le résultat exact est $\hbar\omega/2$ (chapitre 4).

Pour le potentiel linéaire $\alpha|x|$, l'ordre de grandeur de l'énergie de l'état fondamental est obtenu en cherchant le minimum de

$$E = \frac{\hbar^2}{2m \Delta x^2} + \alpha \Delta x$$

quand l'extension Δx varie. Ce minimum correspond à $\Delta x = (\hbar^2/m\alpha)^{1/3}$, et l'énergie correspondante est $(3/2) (\hbar^2 \alpha^2/m)^{1/3}$.

Chapitre 3

1. Valeurs moyennes et variance. $\langle x \rangle = a/2$, $\Delta x = a \sqrt{1/12 - 1/2\pi^2}$, $\langle p \rangle = 0$, $\Delta p = \pi\hbar/a$, donc :

$$\Delta x \Delta p = \hbar\pi \sqrt{1/12 - 1/2\pi^2} \sim 0,57 \hbar.$$

2. L'énergie cinétique moyenne est toujours positive. En utilisant une intégration par parties, nous trouvons :

$$\langle p_x^2 \rangle = -\hbar^2 \int \psi^*(x) \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} dx = \hbar^2 \int \left| \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|^2 dx \geq 0 .$$

3. Fonctions d'onde réelles. Si ψ est réelle, nous avons :

$$\langle p \rangle = \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \frac{\partial \psi}{\partial x} dx = \frac{\hbar}{2i} [\psi^2]_{-\infty}^{+\infty} = 0$$

puisque ψ^2 s'annule à l'infini pour un état physique.

4. Translation dans l'espace des impulsions. En utilisant les propriétés générales de la transformée de Fourier, nous obtenons : $\langle p \rangle = p_0 + q$ et $\Delta p = \sigma$.

5. Première fonction de Hermite. On trouve :

$$\frac{d}{dx} (e^{-x^2/2}) = -x e^{-x^2/2} \quad \text{et} \quad \frac{d^2}{dx^2} (e^{-x^2/2}) = (x^2 - 1) e^{-x^2/2} ,$$

d'où le résultat.

6. Effet Ramsauer.

a. Les équations de continuité s'écrivent en $x = -a$:

$$e^{-ika} + Ae^{ika} = Be^{-iqa} + Ce^{iqa} \\ ik(e^{-ika} - Ae^{ika}) = iq(Be^{-iqa} - Ce^{iqa}) ,$$

et en $x = +a$:

$$Be^{iqa} + Ce^{-iqa} = De^{ika} \quad \text{et} \quad iq(Be^{iqa} - Ce^{-iqa}) = ik De^{ika} .$$

b. En posant $\Delta = (q + k)^2 - e^{4iqa}(q - k)^2$, on obtient :

$$D = \frac{4kq}{\Delta} e^{-2i(k-q)a} \quad A = \frac{(k^2 - q^2)}{\Delta} e^{-2ika} (1 - e^{4iqa}) .$$

Nous avons $|\Delta|^2 = 16k^2q^2 + 4(k^2 - q^2)^2 \sin^2 2qa$ et :

$$R = |A|^2 = \frac{4(k^2 - q^2)^2}{|\Delta|^2} \sin^2 2qa \quad T = |D|^2 = \frac{16k^2q^2}{|\Delta|^2} ,$$

où $R + T = 1$.

c. Pour toutes les valeurs de q telles que $\sin 2qa = 0$, c'est-à-dire $qa = n\pi/2$, la probabilité de transmission est égale à 1, et il n'y a pas de réflexion, $T = 1$, $R = 0$. Cela se produit quand la taille du puits $2a$ est un multiple de $\lambda/2$, où $\lambda = 2\pi/q$ est la longueur d'onde de de Broglie de la particule dans le puits de potentiel. Toutes les ondes réfléchies interfèrent de manière destructive et le puits devient transparent pour l'onde incidente (plus précisément, l'onde réfléchie en $x = -a$, qui ne pénètre pas dans le puits, interfère destructivement avec les ondes subissant des réflexions multiples.)

d. Les énergies correspondantes sont :

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2} - V_0 ,$$

Prenant $n = 1$ et $E = 0,7$ eV, on obtient $V_0 = 9,4 - 0,7 = 8,7$ eV.

e. Quand E tend vers 0, k tend également vers 0 et la probabilité de transmission s'annule. La particule incidente est réfléchiée par le creux de potentiel. L'adsorption d'un atome d'hydrogène sur la surface de l'hélium liquide se produit quand l'atome d'hydrogène entre dans le puits de potentiel situé au voisinage immédiat de la surface du liquide. Dans ce puits, l'atome d'hydrogène peut perdre de l'énergie par l'intermédiaire de l'émission d'une onde se propageant à la surface du liquide (ripplon) : après ce processus, l'énergie de l'atome est trop faible pour ressortir du puits et l'atome est piégé à la surface du liquide. A très basse énergie incidente, les atomes d'hydrogène ont une probabilité quasi-nulle d'entrer dans le puits, et la probabilité d'adsorption tend vers 0.

Chapitre 4

1. Relations d'incertitude pour l'oscillateur harmonique. Les fonctions $\psi_n(x)$ sont paires ou impaires, et la densité de probabilité $|\psi_n(x)|^2$ est donc paire ; par conséquent, $\langle x \rangle = 0$. A partir de cette parité bien définie des ψ_n , nous pouvons déduire que $\langle p \rangle = 0$, puisque l'opérateur $\partial/\partial x$ change la parité de la fonction. Nous avons :

$$\langle x^2 \rangle = \Delta x^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) x^2 \psi_n(x) dx .$$

Par conséquent, en appliquant (4.18), $\langle x^2 \rangle = \Delta x^2 = (n + 1/2) \hbar/(m\omega)$. Pour calculer $\langle p^2 \rangle$, nous pouvons simplement partir de l'équation aux valeurs propres initiale (4.10) et remarquer que $\langle p^2 \rangle/2m + m\omega^2 \langle x^2 \rangle/2 = E_n$, soit $\langle p^2 \rangle = \Delta p^2 = (n + 1/2) m\hbar\omega$. En résumé, on trouve pour l'état propre n : $\Delta x \Delta p = (n + 1/2)\hbar$. Pour $n = 0$, $\Delta x \Delta p = \hbar/2$: la fonction propre est gaussienne et l'inégalité de Heisenberg est saturée.

2. Evolution d'un oscillateur unidimensionnel. La fonction d'onde initiale du système est une combinaison linéaire de fonctions propres de l'hamiltonien, ce qui rend les calculs immédiats.

a. La fonction d'onde à l'instant t est :

$$\psi(x, t) = \cos \theta \phi_0(x) e^{-i\omega t/2} + \sin \theta \phi_1(x) e^{-3i\omega t/2} .$$

b. On en déduit les valeurs moyennes :

$$\langle E \rangle = (\cos^2 \theta + 3 \sin^2 \theta) \hbar\omega/2 \quad \langle E^2 \rangle = (\cos^2 \theta + 9 \sin^2 \theta) \hbar^2\omega^2/4 ,$$

et la variance $\Delta E^2 = \sin^2(2\theta) \hbar^2 \omega^2 / 4$. Les valeurs moyennes des fonctions de l'énergie sont toutes indépendantes du temps ; c'est une conséquence de la conservation de l'énergie (théorème d'Ehrenfest, chap. 7).

c. Pour la distribution en position, nous obtenons :

$$\langle x \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \cos \omega t \sin 2\theta \quad \langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} (1 + 2 \sin^2 \theta) .$$

3. Oscillateur harmonique à trois dimensions.

a. Le raisonnement est semblable à celui fait pour le puits carré à trois dimensions, et nous obtenons :

$$E_{n_1, n_2, n_3} = (n_1 + n_2 + n_3 + 3/2) \hbar \omega ,$$

où les n_i sont des entiers positifs ou nuls. Les énergies propres peuvent donc s'écrire $E_n = (n + 3/2) \hbar \omega$, où n est un entier positif. La dégénérescence g_n du niveau E_n est le nombre de triplets (n_1, n_2, n_3) dont la somme $n_1 + n_2 + n_3$ est égale à n ; un raisonnement par récurrence simple donne $g_n = (n + 1)(n + 2)/2$.

b. Si les ϕ_n sont les fonctions propres de l'oscillateur harmonique unidimensionnel de fréquence ω , nous avons :

$$\Phi_{n_1, n_2, n_3}(\mathbf{r}) = \phi_{n_1}(x) \phi_{n_2}(y) \phi_{n_3}(z) .$$

c. Si l'oscillateur n'est pas isotrope, les niveaux d'énergie sont :

$$E_{n_1, n_2, n_3} = (n_1 + 1/2) \hbar \omega_1 + (n_2 + 1/2) \hbar \omega_2 + (n_3 + 1/2) \hbar \omega_3 ,$$

et les fonctions d'onde correspondantes s'écrivent :

$$\Phi_{n_1, n_2, n_3}(\mathbf{r}) = \phi_{n_1}^{(1)}(x) \phi_{n_2}^{(2)}(y) \phi_{n_3}^{(3)}(z) ,$$

où $\phi_n^{(i)}$ représente le n -ième état propre dans le potentiel de pulsation ω_i . Ces niveaux d'énergie sont non dégénérés, sauf si le rapport entre deux fréquences ω_i et ω_j est un nombre rationnel.

4. Puits infini à 1 dimension.

a. Du fait de la symétrie du problème, nous avons $\langle x \rangle = a/2$. Pour $\langle x^2 \rangle$, nous trouvons :

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2}{a} \int_0^a x^2 \sin \frac{n\pi x}{a} dx = a^2 \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2n^2\pi^2} \right) ,$$

soit :

$$\Delta x^2 = \frac{a^2}{12} \left(1 - \frac{6}{n^2\pi^2} \right) .$$

b. Commençons par normaliser la fonction d'onde $\psi(x) = Ax(a-x)$:

$$\int_0^a |\psi|^2 dx = |A|^2 \int_0^a x^2(a-x)^2 dx = |A|^2 \frac{a^5}{30} .$$

soit $|A|^2 = 30/a^5$. Les probabilités sont $p_n = |\alpha_n|^2$ avec :

$$\alpha_n = A \sqrt{\frac{2}{a}} \int_0^a x(a-x) \sin \frac{n\pi x}{a} dx = \frac{4\sqrt{15}}{n^3\pi^3} (1 - (-1)^n) .$$

La symétrie du problème entraîne que $\alpha_n = 0$ si n est pair. Nous trouvons :

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} p_n &= \frac{960}{\pi^6} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^6} = 1 \\ \langle E \rangle &= \sum E_n p_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \frac{960}{\pi^6} \sum \frac{1}{(2k+1)^4} = \frac{5\hbar^2}{ma^2} \\ \langle E^2 \rangle &= \sum E_n^2 p_n = \frac{\hbar^4 \pi^4}{4m^2 a^4} \frac{960}{\pi^6} \sum \frac{1}{(2k+1)^2} = \frac{30\hbar^4}{m^2 a^4} \\ \Delta E &= \frac{\sqrt{5}\hbar^2}{ma^2} . \end{aligned}$$

c. On peut calculer directement la valeur moyenne et la variance de l'opérateur énergie cinétique. Pour la valeur moyenne, on retrouve le résultat :

$$\langle E \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^a \psi(x) \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = \frac{\hbar^2 a}{m} |A|^2 \int_0^a x(a-x) dx = \frac{5\hbar^2}{ma^2} .$$

Pour calculer $\langle E^2 \rangle$, une difficulté apparaît : au sens des fonctions (mais pas des distributions), $d^4\psi/dx^4 = 0$, ce qui conduit au résultat absurde $\langle E^2 \rangle = 0$ et à une variance négative $\sigma^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$.

En fait, pour ce problème, l'espace de Hilbert est défini comme l'espace des fonctions $\mathcal{C}_\infty$ périodiques de période a , qui s'annulent en $x = 0$ et $x = a$. Pour ces fonctions, on a :

$$\int_0^a \phi_1(x) \frac{d^4\phi_2}{dx^4} dx = \int_0^a \frac{d^2\phi_1}{dx^2} \frac{d^2\phi_2}{dx^2} dx$$

pour tout couple de fonctions $\phi_1(x), \phi_2(x)$. Cette relation permet de définir correctement l'opérateur $\hat{H}^2$ pour ce problème. Avec cette prescription, on obtient :

$$\langle E^2 \rangle = \frac{\hbar^4}{4m^2} \int_0^a \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right)^2 dx = \frac{A^2 \hbar^4 a}{m^2} = \frac{30\hbar^4}{m^2 a^4} .$$

Plus généralement, la définition correcte de l'opérateur $\hat{E}_c^2$ consiste à utiliser la représentation spectrale $\hat{E}_c^2\psi(x) \equiv \int K(x,y) \psi(y) dy$, où le noyau K est défini par l'expression formelle :

$$K(x,y) = \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} E_n^2 \sin(n\pi x/a) \sin(n\pi y/a) .$$

Cela revient à utiliser les probabilités p_n comme ci-dessus pour calculer les moments de la distribution en énergie $\langle E^q \rangle$.

5. États isotropes de l'atome d'hydrogène.

a. L'équation de Schrödinger est :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' - \frac{A}{x}\psi = E\psi .$$

Par conséquent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{2}{a} + \frac{x}{a^2} \right) e^{-x/a} - A e^{-x/a} = E x e^{-x/a} .$$

En considérant les termes en $e^{-x/a}$, nous obtenons :

$$A = \hbar^2/ma \quad \text{i.e.} \quad a = \hbar^2/mA = \hbar/mc\alpha .$$

Les termes en $x e^{-x/a}$ conduisent alors à $E = -\hbar^2/2ma^2$, i.e. $E = -mc^2\alpha^2/2$.

b. $E = -13,6$ eV, $a = 5,3 \cdot 10^{-2}$ nm.

c. La condition $\int_0^\infty \psi^2 dx = 1$ entraîne $C^2 a^3/4 = 1$, soit $C = 2/a^{3/2}$.

d. On trouve $\langle 1/x \rangle = C^2 \int_0^\infty x e^{-2x/a} dx = 1/a$, dont on déduit :

$$\langle V \rangle = -A \langle \frac{1}{x} \rangle = -mc^2\alpha^2 = 2E .$$

La valeur moyenne $\langle p^2/2m \rangle$ se calcule en remarquant directement que pour l'état considéré :

$$E = \langle \frac{p^2}{2m} \rangle - \langle \frac{A}{x} \rangle , \quad \text{donc} \quad \langle \frac{p^2}{2m} \rangle = \frac{1}{2} mc^2\alpha^2 = -E .$$

Nous trouvons la relation $2\langle p^2/2m \rangle = +\langle A/x \rangle$, qui est également vraie en mécanique classique si la moyenne est effectuée sur une orbite fermée (théorème du viriel).

6. Potentiels δ .

- a. (i) On obtient $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (\psi'(+\varepsilon) - \psi'(-\varepsilon)) = (2m\alpha/\hbar^2)\psi(0)$.
- (ii) Il y a un seul état lié, avec $\psi(x) = \lambda_0^{-1/2} e^{-|x|/\lambda_0}$. On a $K\lambda_0 = 1$ et $E = -\hbar^2/(2m\lambda_0^2)$.
- b. La fonction d'onde peut s'écrire :

$$\begin{aligned}\psi(x) &= B e^{K(x+d/2)} && \text{pour } x < -d/2 \\ \psi(x) &= C e^{-K(x+d/2)} + C' e^{K(x-d/2)} && \text{pour } -d/2 \leq x \leq +d/2 \\ \psi(x) &= B' e^{-K(x-d/2)} && \text{pour } x > d/2\end{aligned}$$

Les solutions peuvent se classer en fonction de leur symétrie par rapport au point $x = 0$:

- Solution symétrique ψ_S : $B = B'$, $C = C'$,
- Solution antisymétrique ψ_A : $B = -B'$, $C = -C'$.

La condition de quantification est $(K\lambda_0 - 1)^2 = (e^{-Kd})^2$.

Les niveaux d'énergie $E_{\pm} = -\hbar^2 K^2/2m$ s'obtiennent donc en résolvant l'équation $K\lambda_0 = 1 \pm e^{-Kd}$ (avec $E_+ < E_- < 0$). E_+ correspond à ψ_S et E_- à ψ_A . Si $\lambda_0 > d$, il y a un seul état lié ψ_S ; si $\lambda_0 < d$, il y a deux états liés ψ_S et ψ_A . On pourra comparer ces résultats avec ceux obtenus pour le modèle de la molécule d'ammoniac, en particulier si $Kd \gg 1$.

7. Localisation des électrons atomiques internes. En suivant la même procédure que dans le chapitre 4, § 6, on trouve $K = \sqrt{2m|E_0|}/\hbar \sim 1,6 \cdot 10^{11} \text{ m}$, soit $e^{-K\Delta} \sim 10^{-14}$ pour $\Delta = 2 \text{ \AA}$. Le temps de passage par effet tunnel est $\sim 10^{-4} \text{ s}$, ce qui est très long à l'échelle microscopique. On peut considérer que les électrons internes d'un atome sont bien localisés, même à l'intérieur d'un échantillon de matière condensée.

Chapitre 5**1. Opérateurs de translation et de rotation.**

- a. La démonstration est immédiate; nous avons :

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \quad \Rightarrow \quad \hat{T}(x_0) = e^{-x_0 \frac{d}{dx}}.$$

Par conséquent :

$$\hat{T}(x_0) \psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-x_0)^n}{n!} \left(\frac{d}{dx} \right)^n \psi(x),$$

qui n'est autre que le développement de Taylor de $\psi(x - x_0)$.

- b. De même on trouve

$$\hat{R}(\varphi) \psi(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\varphi)^n}{n!} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \right)^n \psi(r, \theta),$$

où l'on reconnaît le développement de Taylor de $\psi(r, \theta - \varphi)$.

2. Opérateur d'évolution. La formule de dérivation de l'exponentielle d'une fonction reste valable pour l'opérateur $\hat{U}$ car l'hamiltonien est indépendant du temps, ce qui entraîne que $\hat{U}(\tau)$ et $\hat{H}$ commutent. On a donc :

$$\frac{d}{dt} \hat{U}(t - t_0) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{U}(t - t_0) .$$

On en déduit que $|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t - t_0) |\psi(t_0)\rangle$ est solution de l'équation de Schrödinger, avec la bonne condition initiale puisque $\hat{U}(0) = \hat{1}$. L'unitarité de $\hat{U}$ est une conséquence directe du fait que l'hamiltonien $\hat{H}$ est hermitien :

$$\hat{U}^\dagger(\tau) = e^{i\hat{H}\tau/\hbar} = \hat{U}(-\tau) = \hat{U}^{-1}(\tau) .$$

3. Représentation de Heisenberg. On a par définition :

$$a(t) = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | \hat{U}^\dagger(t) \hat{A} \hat{U}(t) | \psi(0) \rangle .$$

On peut alors poser $\hat{A}(t) = \hat{U}^\dagger(t) \hat{A} \hat{U}(t)$ ou encore :

$$\hat{A}(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{A} e^{-i\hat{H}t/\hbar} ,$$

qui vérifie bien l'équation différentielle indiquée dans l'énoncé et qui est tel que $a(t) = \langle \psi(0) | \hat{A}(t) | \psi(0) \rangle$.

4. Formalisme de Dirac sur un problème à deux états.

- a. On a $|\psi_-\rangle = (|\psi_1\rangle - |\psi_2\rangle)/\sqrt{2}$. On trouve $\langle E \rangle = (E_1 + E_2)/2$ et $\Delta E^2 = ((E_1 - E_2)/2)^2$, soit $\Delta E = \hbar\omega/2$.
- b. $|\psi(t)\rangle = (e^{-iE_1t/\hbar}|\psi_1\rangle - e^{-iE_2t/\hbar}|\psi_2\rangle)/\sqrt{2}$.
- c. $a = \pm 1$.
- d. $|\psi_\pm\rangle = (|\psi_1\rangle \pm |\psi_2\rangle)/\sqrt{2}$
- e. $p = |\langle \psi_- | \psi(t) \rangle|^2 = \cos^2(\omega t/2)$.

5. Mesures successives et réduction du paquet d'ondes.

- a. (i) La probabilité de trouver α_i à l'instant 0 vaut $|\langle a_i | \psi_0 \rangle|^2$ (principe IIc).
- (ii) i. Juste après la mesure, l'état du système est $|\psi(0_+)\rangle = |a_i\rangle$ (principe IIId).
- ii. L'évolution hamiltonienne entre 0 et t conduit au vecteur d'état $|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}_S t/\hbar} |a_i\rangle$.
- iii. La probabilité de trouver β_j dans une mesure de B à l'instant t vaut :

$$|\langle b_j | \psi(t) \rangle|^2 = \left| \langle b_j | e^{-i\hat{H}_S t/\hbar} | a_i \rangle \right|^2 .$$

- (iii) En vertu de la définition d'une probabilité conditionnelle, la probabilité recherchée est simplement :

$$P(\alpha_i, 0; \beta_j, t) = |\langle a_i | \psi_0 \rangle|^2 \left| \langle b_j | e^{-i\hat{H}st/\hbar} | a_i \rangle \right|^2.$$

- b. (i) On développe le vecteur $|\psi_0\rangle$ sur la base $|a_i\rangle$: $|\psi_0\rangle = \sum_i \mu_i |a_i\rangle$ avec $\mu_i = \langle a_i | \psi_0 \rangle$, soit $|\Psi_0\rangle = \sum_i \mu_i |a_i\rangle \otimes |\mathcal{A}_0\rangle \otimes |\mathcal{B}_0\rangle$. Par linéarité, on a alors $|\Psi(0_+)\rangle = \sum_i \mu_i |a_i\rangle \otimes |\mathcal{A}_i\rangle \otimes |\mathcal{B}_0\rangle$.
- (ii) Comme $\hat{H}_S$, $\hat{H}_A$ et $\hat{H}_B$ commutent entre eux, on a $e^{-i\hat{H}t/\hbar} = e^{-i\hat{H}_S t/\hbar} e^{-i\hat{H}_A t/\hbar} e^{-i\hat{H}_B t/\hbar}$, ce qui conduit à :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_i \mu_i e^{-i(A_i+B_0)t/\hbar} \left(e^{-i\hat{H}_S t/\hbar} |a_i\rangle \right) \otimes |\mathcal{A}_i\rangle \otimes |\mathcal{B}_0\rangle.$$

- (iii) Développons le vecteur $e^{-i\hat{H}_S t/\hbar} |a_i\rangle$ sur la base $\{|b_j\rangle\}$:
- $$e^{-i\hat{H}_S t/\hbar} |a_i\rangle = \sum_j \gamma_{ij} |b_j\rangle \text{ avec } \gamma_{ij} = \langle b_j | e^{-i\hat{H}_S t/\hbar} | a_i \rangle, \text{ soit } |\Psi(t)\rangle = \sum_{i,j} \mu_i e^{-i(A_i+B_0)t/\hbar} \gamma_{ij} |b_j\rangle \otimes |\mathcal{A}_i\rangle \otimes |\mathcal{B}_0\rangle.$$
- On trouve alors par linéarité :

$$|\Psi(t_+)\rangle = \sum_{i,j} \mu_i e^{-i(A_i+B_0)t/\hbar} \gamma_{ij} |b_j\rangle \otimes |\mathcal{A}_i\rangle \otimes |\mathcal{B}_j\rangle.$$

- (iv) La probabilité de trouver le détecteur $\mathcal{A}$ dans l'état $|\mathcal{A}_i\rangle$, correspondant au résultat de mesure a_i à l'instant 0, et le détecteur $\mathcal{B}$ dans l'état $|\mathcal{B}_j\rangle$, correspondant au résultat de mesure b_j à l'instant t , s'obtient en prenant le module carré du coefficient de $|\mathcal{A}_i\rangle \otimes |\mathcal{B}_j\rangle$ dans ce développement (principe IIc) :

$$P(\alpha_i, 0; \beta_j, t) = |\mu_i|^2 |\gamma_{ij}|^2 = |\langle a_i | \psi_0 \rangle|^2 \left| \langle b_j | e^{-i\hat{H}_S t/\hbar} | a_i \rangle \right|^2.$$

Ce résultat coïncide avec celui trouvé dans la première question.

- c. Il y a en principe une grande différence entre les deux approches développées ci-dessus. Dans la première approche, l'application du principe II d conduit à une évolution irréversible lors de la première mesure, et il est impossible de remonter ensuite à l'état $|\psi_0\rangle$. Dans la seconde approche, aucune irréversibilité n'est introduite *a priori* et rien n'interdit d'imaginer une nouvelle interaction entre $\mathcal{S}$ et les deux détecteurs qui permettrait de reconstruire l'état de départ $|\psi_0\rangle$, en "effaçant" l'information enregistrée sur $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$. Toutefois, d'un point de vue pratique, ces deux descriptions sont équivalentes dès que l'on a affaire à des détecteurs macroscopiques. En effet, du fait du couplage de ces détecteurs à l'environnement, la superposition cohérente $|\Psi(t_+)\rangle$ se transforme très rapidement en un mélange incohérent (voir l'appendice D pour une définition précise de cette terminologie) et la reconstruction de l'état $|\psi_0\rangle$ est impossible.

Chapitre 6

1. Molécule triatomique linéaire.

- a. Les trois niveaux d'énergie et les états propres correspondants sont :

$$E_1 = E_0 \quad , \quad |\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$$

et

$$E_{\pm} = E_0 \pm a\sqrt{2} \quad , \quad |\psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \mp\sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix} .$$

- b. Les probabilités sont $P_G = P_D = 1/4$ et $P_C = 1/2$.

- c. On a :

$$|\psi_G\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\psi_0\rangle + \frac{1}{2}|\psi_+\rangle + \frac{1}{2}|\psi_-\rangle$$

soit $\langle E \rangle = E_0$ et $\Delta E = a$.

2. Violet cristallisé et vert malachite

- a. L'hamiltonien est :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 0 & -A & -A \\ -A & 0 & -A \\ -A & -A & 0 \end{pmatrix}$$

Comme dans le cas de NH_3 , les éléments non diagonaux de la matrice de H écrite dans la base des configurations classiques représentent les effets quantiques, c'est-à-dire le passage par effet tunnel d'une configuration classique à l'autre.

- b. $\langle E \rangle_1 = \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle = -2A$, $\langle E^2 \rangle_1 = 4A^2$, soit $\Delta E^2 = 0$ dans l'état $|\phi_1\rangle$.

De même $\langle E \rangle_2 = \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_2 \rangle = +A$, $\langle E^2 \rangle_2 = A^2$, et $\Delta E^2 = 0$ dans l'état $|\phi_2\rangle$.

Par conséquent ces deux états sont des états propres de l'énergie, et les valeurs propres sont respectivement $-2A$ et $+A$. Bien sûr, cela se voit directement en regardant l'action de $\hat{H}$ sur ces états.

- c. Connaissant deux vecteurs propres de $\hat{H}$, on trouve le troisième vecteur propre en cherchant un vecteur orthogonal aux deux premiers. On obtient $|\phi_3\rangle = (2|1\rangle - |2\rangle - |3\rangle)/\sqrt{6}$. Pour résumer, on a :

valeur propre $\lambda = -2A$, vecteur propre $|\phi_1\rangle = (|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle)/\sqrt{3}$;

valeur propre $\lambda = +A$, vecteur propre $|\phi_2\rangle = (|2\rangle - |3\rangle)/\sqrt{2}$;

valeur propre $\lambda = +A$, vecteur propre $|\phi_3\rangle = (2|1\rangle - |2\rangle - |3\rangle)/\sqrt{6}$.

La valeur propre $\lambda = A$ est deux fois dégénérée et la base propre n'est donc pas unique.

- d. L'absorption de la lumière se produit pour $\Delta E = 3A = 2,25$ eV, dans la partie jaune du spectre. L'ion apparaît donc avec la couleur complémentaire, le violet.
- e. L'hamiltonien est maintenant :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \Delta & -A & -A \\ -A & 0 & -A \\ -A & -A & 0 \end{pmatrix}$$

et l'équation aux valeurs propres peut s'écrire :

$$\det(\hat{H} - \lambda \hat{I}) = -(\lambda - A)(\lambda^2 + (A - \Delta)\lambda - A(\Delta + 2A)) ,$$

d'où les valeurs propres :

$$E_0 = A \quad , \quad E_{\pm} = \left((\Delta - A) \pm \sqrt{(\Delta + A)^2 + 8A^2} \right) / 2 .$$

- Si $\Delta \ll A$: $E_0 = A$, $E_+ \sim A + 2\Delta/3$, $E_- \sim -2A + \Delta/3$.
- Si $\Delta \gg A$: $E_0 = A$, $E_+ \sim \Delta$, $E_- \sim -A$.

- f. Il y a deux transitions possibles depuis l'état fondamental E_- :

$$h\nu_1 = hc/\lambda_1 = hc/(450 \text{ nm}) \sim 2,75 \text{ eV} = \sqrt{(\Delta + A)^2 + 8A^2}$$

correspondant à la valeur $\Delta = 1$ eV, et une absorption dans le violet. Avec cette valeur de Δ , on obtient :

$$h\nu_2 = E_0 - E_- = (3A - \Delta)/2 + 1/2\sqrt{(\Delta + A)^2 + 8A^2} = 2 \text{ eV} .$$

Cela correspond à une absorption dans la partie rouge-orangée du spectre, à une longueur d'onde $\lambda_2 = hc/h\nu_2 = 620$ nm, en bon accord avec l'observation expérimentale.

Chapitre 7

1. Algèbre des commutateurs. La première relation est immédiate. Pour montrer la deuxième, on part de :

$$\begin{aligned} \hat{A}\hat{B}^n - \hat{B}^n\hat{A} &= \hat{A}\hat{B}^n - \hat{B}\hat{A}\hat{B}^{n-1} \\ &+ \hat{B}\hat{A}\hat{B}^{n-1} - \hat{B}^2\hat{A}\hat{B}^{n-2} \\ &+ \hat{B}^2\hat{A}\hat{B}^{n-2} - \dots \\ &+ \hat{B}^{n-1}\hat{A}\hat{B} - \hat{B}^n\hat{A} , \end{aligned}$$

et la partie droite de chaque ligne peut s'écrire $\hat{B}^s[\hat{A}, \hat{B}]\hat{B}^{n-s-1}$ avec $s = 0, \dots, n-1$, d'où le résultat. Finalement, l'identité de Jacobi est obtenue en développant chaque commutateur et en vérifiant que chacun des douze termes s'élimine.

2. Formule de Glauber. La dérivée de $\hat{F} = e^{t\hat{A}} e^{t\hat{B}}$ par rapport à t vaut :

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \hat{A}\hat{F} + \hat{F}\hat{B}$$

Le second terme du membre de droite peut se transformer en :

$$e^{t\hat{A}} e^{t\hat{B}} \hat{B} = e^{t\hat{A}} \hat{B} e^{t\hat{B}} = \hat{B} e^{t\hat{A}} e^{t\hat{B}} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} [\hat{A}^n, \hat{B}] e^{t\hat{B}} .$$

Comme $\hat{A}$ commute avec le commutateur $[\hat{A}, \hat{B}]$, le résultat de l'exercice précédent entraîne :

$$[\hat{A}^n, \hat{B}] = n [\hat{A}, \hat{B}] \hat{A}^{n-1} ,$$

d'où l'équation différentielle entre opérateurs donnée dans l'énoncé. Cette équation s'intègre comme une équation différentielle ordinaire, pour donner :

$$F(t) = \exp \left(t(\hat{A} + \hat{B}) + \frac{t^2}{2} [\hat{A}, \hat{B}] \right) ,$$

car les deux opérateurs $\hat{A} + \hat{B}$ et $[\hat{A}, \hat{B}]$ commutent. En prenant $t = 1$, on arrive à la formule de Glauber. On en déduit :

$$e^{\hat{x}/x_0} e^{\hat{p}/p_0} = e^{\hat{x}/x_0 + \hat{p}/p_0} e^{i\hbar/(2x_0p_0)} \quad e^{\lambda\hat{a}} e^{\mu\hat{a}^\dagger} = e^{\lambda\hat{a} + \mu\hat{a}^\dagger} e^{\lambda\mu/2} .$$

3. Equation du mouvement classique pour l'oscillateur harmonique.

Pour l'oscillateur harmonique, le théorème d'Ehrenfest donne :

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{\langle p \rangle}{m} \quad , \quad \frac{d\langle p \rangle}{dt} = -m\omega^2 \langle x \rangle ,$$

d'où le résultat $d^2\langle x \rangle / dt^2 + \omega^2 \langle x \rangle = 0$.

4. Loi de conservation. Pour un système de n particules en interaction, l'hamiltonien total s'écrit :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V(\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j) .$$

L'impulsion totale du système est $\hat{\mathbf{P}} = \sum_i \hat{\mathbf{p}}_i$. Cet opérateur commute à la fois avec le terme d'énergie cinétique et le terme d'interaction :

$$\begin{aligned} [\hat{P}_x, V(\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j)] &= [\hat{p}_{x,i}, V(\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j)] + [\hat{p}_{x,j}, V(\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j)] \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial V}{\partial x}(\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j) - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial V}{\partial x}(\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j) = 0 . \end{aligned}$$

5. Fonctions de Hermite. L'expression des opérateurs position et impulsion en termes des opérateurs création et annihilation est :

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

d'où le résultat.

6. Relations d'incertitude généralisées.

- a. En appliquant le commutateur à une fonction $\psi(\mathbf{r})$ quelconque, on obtient :

$$[\hat{p}_x, \hat{f}] \psi(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x} (f\psi) - f \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{x}{r} f'(r) \psi(\mathbf{r}) ,$$

d'où la relation $[\hat{p}_x, \hat{f}] = -i\hbar(\hat{x}/\hat{r}) f'(\hat{r})$.

- b. Le carré de la norme $\hat{A}_x|\psi\rangle$ est :

$$\begin{aligned} \|\hat{A}_x|\psi\rangle\|^2 &= \langle\psi|(\hat{p}_x - i\lambda\hat{x}\hat{f})(\hat{p}_x + i\lambda\hat{x}\hat{f})|\psi\rangle \\ &= \langle\psi|\hat{p}_x^2 + \lambda^2\hat{x}^2\hat{f}^2 + i\lambda[\hat{p}_x, \hat{x}\hat{f}]|\psi\rangle. \end{aligned}$$

Un calcul direct donne $[\hat{p}_x, \hat{x}\hat{f}] = -i\hbar(f + \frac{x^2}{r}f')$, donc :

$$\|\hat{A}_x|\psi\rangle\|^2 = \langle p_x^2 \rangle + \lambda^2 \langle x^2 f^2 \rangle + \hbar\lambda \langle f + \frac{x^2}{r}f' \rangle .$$

En ajoutant des relations analogues pour $\hat{A}_y$ et $\hat{A}_z$, on obtient pour un état $|\psi\rangle$ quelconque :

$$\langle p^2 \rangle + \lambda^2 \langle r^2 f^2 \rangle + \hbar\lambda \langle 3f + r f' \rangle \geq 0 .$$

Ce trinôme du second degré en λ doit être positif pour tout λ . Son discriminant est donc négatif ou nul, soit :

$$4\langle p^2 \rangle \langle r^2 f^2 \rangle \geq \hbar^2 \langle 3f + r f' \rangle^2 .$$

- c. Pour $f = 1$, on obtient $\langle p^2 \rangle \langle r^2 \rangle \geq (9/4)\hbar^2$;
 pour $f = 1/r$, $\langle p^2 \rangle \geq \hbar^2 \langle r^{-1} \rangle^2$;
 pour $f = 1/r^2$, $\langle p^2 \rangle \geq (\hbar^2/4) \langle r^{-2} \rangle$.
- d. *Oscillateur harmonique.* Pour tout état $|\psi\rangle$, on a $\langle E \rangle \geq 9\hbar^2/(8m\langle r^2 \rangle) + m\omega^2 \langle r^2 \rangle/2$. En minimisant cette expression par rapport à $\langle r^2 \rangle$, on trouve la borne inférieure $\langle E \rangle \geq (3/2)\hbar\omega$ pour l'énergie de l'oscillateur. Cette borne est vérifiée en particulier pour le niveau fondamental du système : $\langle E_{\text{fond.}} \rangle \geq (3/2)\hbar\omega$. Puisqu'il y a une valeur de λ et une valeur correspondante de $\langle r^2 \rangle$, pour laquelle le trinôme a une racine double et s'annule, cela signifie qu'il existe un état pour lequel cette borne est atteinte. C'est donc le niveau fondamental puisque aucun état ne peut avoir une énergie moyenne inférieure à l'énergie du niveau fondamental. On a $\hat{A}_x|\phi\rangle = 0 \rightarrow (\hat{p}_x + i\lambda\hat{x})|\phi\rangle = 0$. En terme de fonction d'onde, cela correspond à :

$$\left(\hbar \frac{\partial}{\partial x} - \lambda x \right) \phi(\mathbf{r}) = 0 .$$

On obtient une équation similaire pour y et z . La solution de cet ensemble de trois équations est :

$$\phi(r) = \mathcal{N} \exp(-3r^2/4r_0^2) ,$$

avec $\langle r^2 \rangle = r_0^2$, $\mathcal{N}^{-1} = (2\pi r_0^2/3)^{3/4}$ et $\lambda = -3\hbar/4r_0^2$.

e. *L'atome d'hydrogène.*

- De même, la borne inférieure pour l'énergie de l'atome d'hydrogène est $E_{\min} = -m_e e^4 / (2\hbar^2)$, et cette borne est atteinte; c'est donc l'énergie de l'état fondamental.
- L'équation $\hat{A}_x |\psi\rangle = 0$ conduit à l'équation différentielle :

$$\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} - \lambda \frac{x}{r} \psi(\mathbf{r}) = 0$$

et une équation similaire pour y et z . La solution de cette équation est $\psi(r) = \mathcal{N} \exp(-r/r_0)$ avec $\mathcal{N} = 1/\sqrt{\pi r_0^3}$, $\langle r^{-1} \rangle = 1/r_0$, et $\lambda = -1/r_0$. Cette fonction d'onde correspond effectivement à l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

7. Etats quasi-classiques de l'oscillateur harmonique.

a. On a par définition :

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \sqrt{n} |n-1\rangle = \alpha \sum_{n=0}^{\infty} C_n |n\rangle .$$

On en déduit la relation de récurrence $C_n \sqrt{n} = \alpha C_{n-1}$ qui permet de calculer les coefficients C_n en terme de C_0 et α :

$$C_n = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} C_0 .$$

On obtient donc pour tout α :

$$|\alpha\rangle = C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle ,$$

et la normalisation de cet état donne :

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = |C_0|^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = e^{|\alpha|^2} |C_0|^2 \Rightarrow C_0 = e^{-|\alpha|^2/2} ,$$

à un facteur de phase arbitraire près. La probabilité $p(E_n)$ de trouver E_n est :

$$p(E_n) = |\langle n | \alpha \rangle|^2 = e^{-|\alpha|^2} |\alpha|^{2n} / n!$$

ce qui correspond à une distribution de Poisson.

b. La valeur moyenne de l'énergie s'obtient par :

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \langle \alpha | \hat{H} | \alpha \rangle = \hbar\omega \langle \alpha | (\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1/2) | \alpha \rangle = (|\alpha|^2 + 1/2) \hbar\omega \\ \langle E^2 \rangle &= \hbar^2 \omega^2 \langle \alpha | [(\hat{a}^\dagger \hat{a})^2 + \hat{a}^\dagger \hat{a} + 1/4] | \alpha \rangle \quad .\end{aligned}$$

On a $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$, ce qui entraîne :

$$(\hat{a}^\dagger \hat{a})^2 = \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} = \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} + \hat{a}^\dagger \hat{a} \quad ,$$

d'où :

$$\langle E^2 \rangle = \hbar^2 \omega^2 (|\alpha|^4 + 2|\alpha|^2 + 1/4)$$

et la variance :

$$\Delta E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \hbar^2 \omega^2 |\alpha|^2 \quad , \quad \Delta E = \hbar\omega |\alpha| \quad ,$$

ou encore $\Delta E / \langle E \rangle = |\alpha| / (|\alpha|^2 + 1/2) \sim 1/|\alpha|$ pour $|\alpha| \gg 1$.

La dispersion relative de l'énergie $\Delta E / \langle E \rangle$ tend vers 0 quand $|\alpha|$ tend vers l'infini.

c. Le calcul des valeurs moyennes donne :

$$\begin{aligned}\langle X \rangle &= \langle \alpha | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) / \sqrt{2} | \alpha \rangle = (\alpha + \alpha^*) / \sqrt{2} \\ \langle P \rangle &= \langle \alpha | (\hat{a} - \hat{a}^\dagger) / i\sqrt{2} | \alpha \rangle = i(\alpha^* - \alpha) / \sqrt{2} \\ \langle X^2 \rangle &= \langle \alpha | (\hat{a}^2 + \hat{a}^{*2} + \hat{a} \hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger \hat{a}) | \alpha \rangle / 2 \\ &= (\alpha^2 + \alpha^{*2} + 2|\alpha|^2 + 1) \\ \Delta X^2 &= \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = 1/2\end{aligned}$$

donc :

$$\Delta x = \sqrt{\hbar/2m\omega} \quad \text{et} \quad \langle x \rangle = (\alpha + \alpha^*) \sqrt{\hbar/2m\omega} \quad .$$

On obtient de même :

$$\Delta p = \sqrt{m\hbar\omega/2} \quad \text{et} \quad \langle p \rangle = i(\alpha^* - \alpha) \sqrt{m\hbar\omega/2}$$

et pour tout α :

$$\Delta x \Delta p = \hbar/2 \quad .$$

Puisque la borne inférieure de l'inégalité de Heisenberg est atteinte quel que soit α , la représentation en X ou P de $|\alpha\rangle$ est une fonction gaussienne de X ou P . Nous le retrouverons explicitement dans ce qui suit. Nous remarquons que $\langle x \rangle$ et $\langle p \rangle$ peuvent être arbitrairement grands alors que Δx et Δp sont constants (et bien sûr compatibles avec les relations d'incertitude). Comme l'énergie, la position et l'impulsion deviennent de mieux en mieux définies en valeur relative quand $|\alpha|$ croît.

d. Evolution temporelle. On part de $|\psi(0)\rangle = |\alpha\rangle$, soit :

$$|\psi(t)\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{n!} e^{-i(n+1/2)\omega t} |\alpha\rangle = e^{-i\omega t/2} |\alpha e^{-i\omega t}\rangle \quad .$$

Par conséquent, $|\psi(t)\rangle$ est état propre de $\hat{a}$ avec la valeur propre $\beta = \alpha e^{-i\omega t}$. On obtient en utilisant le résultat de la question (3) :

$$\langle X \rangle_t = (\alpha e^{-i\omega t} + \alpha^* e^{i\omega t})/\sqrt{2} \quad \langle P \rangle_t = i(\alpha^* e^{i\omega t} - \alpha e^{-i\omega t})/\sqrt{2} \quad .$$

En posant $\alpha = \alpha_0 e^{i\varphi}$ avec $\alpha_0 > 0$, on trouve :

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_t &= \alpha_0 \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \cos(\omega t - \varphi) = x_0 \cos(\omega t - \varphi) \\ \langle p \rangle_t &= -\alpha_0 \sqrt{2m\hbar\omega} \sin(\omega t - \varphi) = -p_0 \sin(\omega t - \varphi) \end{aligned}$$

et bien sûr $\Delta x_t \Delta p_t = \hbar/2$. L'évolution de $\langle x \rangle_t$ et $\langle p \rangle_t$ est la même que pour un oscillateur classique (cf. exercice 3).

e. Nous avons :

$$\hat{P} = \frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} = -i\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{\partial}{\partial x} = -i \frac{\partial}{\partial X}$$

et

$$\hat{X} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} = i\sqrt{m\hbar\omega} \frac{\partial}{\partial p} = i \frac{\partial}{\partial P} \quad .$$

En terme de la variable X , nous trouvons :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(X + \frac{\partial}{\partial X} \right) \psi_\alpha(X) = \alpha \psi_\alpha(X)$$

dont la solution s'écrit $\psi_\alpha(X) = C \exp(-(X - \alpha\sqrt{2})^2/2)$. En terme de la variable P , nous avons :

$$\frac{i}{\sqrt{2}} \left(P + \frac{\partial}{\partial P} \right) \varphi_\alpha(P) = \alpha \varphi_\alpha(P)$$

et la solution est $\varphi_\alpha(P) = C' \exp(-(P + i\alpha\sqrt{2})^2/2)$.

La fonction d'onde est une gaussienne réelle centrée en $\langle X \rangle$ multipliée par une onde plane de vecteur d'onde $\langle P \rangle$. Cette fonction d'onde est qualifiée de paquet d'ondes minimal, car la distribution de probabilité est la même que pour l'état fondamental de l'oscillateur harmonique, mis à part une translation de $X_0 = \Re(\alpha\sqrt{2})$. En particulier, l'inégalité de Heisenberg est saturée. L'évolution temporelle se ramène à la substitution de $\alpha \exp(-i\omega t)$ à α . L'oscillation du centre de la fonction d'onde est la même que pour un oscillateur classique.

Les états α sont des états quantiques à part entière, qui remplissent tous les critères requis par la théorie quantique. Néanmoins, les propriétés physiques d'un oscillateur préparé dans l'état $|\alpha\rangle$, avec $|\alpha| \gg 1$, sont très proche de celles d'un oscillateur classique. Ces états sont couramment qualifiés de « quasi-classiques » ou « cohérents » et ils jouent un rôle clé dans la théorie quantique du rayonnement.

8. Relation d'incertitude temps-énergie. Les relations d'incertitude donnent $\Delta a \Delta E \geq (1/2)|\langle \psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi \rangle|$. Le théorème d'Ehrenfest conduit à $d\langle a \rangle / dt = (1/i\hbar) \langle \psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi \rangle$ d'où le résultat.

9. Théorème du viriel.

a. On a :

$$[\hat{H}, \hat{x}\hat{p}] = [\hat{H}, \hat{x}]\hat{p} + \hat{x}[\hat{H}, \hat{p}] = i\hbar \left(-\frac{\hat{p}^2}{m} + \hat{x} \frac{\partial V}{\partial x} \right)$$

et, pour le potentiel considéré :

$$[\hat{H}, \hat{x}\hat{p}] = i\hbar \left(-\frac{\hat{p}^2}{m} + nV(\hat{x}) \right) \quad .$$

b. Pour un état propre $|\psi_\alpha\rangle$ de $\hat{H}$, on trouve $\langle \psi_\alpha | [\hat{H}, \hat{x}\hat{p}] | \psi_\alpha \rangle = 0$. Par conséquent :

$$\langle \psi_\alpha | -\frac{\hat{p}^2}{m} + nV(\hat{x}) | \psi_\alpha \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad 2\langle T \rangle = n\langle V \rangle \quad .$$

L'oscillateur harmonique correspond au cas $n = 2$: l'énergie cinétique moyenne et l'énergie potentielle moyenne sont égales si le système est préparé dans un état propre $|n\rangle$ de l'hamiltonien.

c. On trouve à trois dimensions :

$$[\hat{H}, \mathbf{r} \cdot \mathbf{p}] = i\hbar \left(-\frac{\mathbf{p}^2}{m} + \mathbf{r} \cdot \nabla V(\mathbf{r}) \right)$$

soit $2\langle T \rangle = n\langle V \rangle$, comme obtenu précédemment. Cela s'applique au problème coulombien ($V(\mathbf{r}) = -e^2/r$). Dans ce cas, $n = -1$ et on trouve $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$. Pour l'oscillateur harmonique, on trouve $\langle T \rangle = \langle V \rangle$.

d. A partir de l'équation obtenue ci-dessus, on trouve pour un potentiel central $V(r)$:

$$\hat{\mathbf{r}} \cdot \nabla V(r) = r \frac{\partial V}{\partial r} \quad \text{donc} \quad 2\langle T \rangle = \left\langle r \frac{\partial V}{\partial r} \right\rangle \quad .$$

10. Molécules de benzène et d'octène.

a. On a de façon évidente $\hat{R}^6 = \hat{I}$. Par conséquent, $\lambda_k^6 = 1$ et $\lambda_k = e^{2ik\pi/6}$ $k = 1, \dots, 6$.

b. La définition $\hat{R}|\phi_k\rangle = e^{2ik\pi/6}|\phi_k\rangle$ donne la relation de récurrence

$$e^{2ik\pi/6}c_{k,p} = c_{k,p-1} ,$$

soit, à une phase arbitraire près, $c_{k,p} = e^{-2ikp\pi/6}/\sqrt{6}$.

c. On a bien $\langle\phi_k|\phi_{k'}\rangle = (1/6)\sum_p e^{-2i(k'-k)p\pi/6} = \delta_{k,k'}$.

d. Par un calcul direct, on a $\hat{R}^{-1}|\phi_k\rangle = e^{-2ik\pi/6}|\phi_k\rangle$. Les valeurs propres de $\hat{R}^{-1} = \hat{R}^\dagger$ sont $\lambda_k^{-1} = \lambda_k^*$.

e. On trouve $\hat{W}\hat{R}|\xi_k\rangle = |\xi_k\rangle + |\xi_{k+2}\rangle = \hat{R}\hat{W}|\xi_k\rangle$. Par conséquent, $\hat{W}$ et $\hat{R}$ commutent et possèdent une base propre commune.

f. On a $\hat{W} = -A(\hat{R} + \hat{R}^{-1})$. Les vecteurs propres de $\hat{W}$ sont donc :

$$|\psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{p=1}^6 e^{-2ikp\pi/6} |\xi_p\rangle \quad k = 1, \dots, 6 ,$$

avec les valeurs propres $E_k = -2A \cos(2k\pi/6)$. Le niveau fondamental $E_6 = -2A$ est non dégénéré, les niveaux $E_5 = E_1 = -A$ et $E_4 = E_2 = A$ sont dégénérés deux fois, le niveau $E_3 = 2A$ est non dégénéré.

g. (i) En utilisant une méthode similaire à la précédente, on obtient les huit niveaux d'énergie suivants :

- $E_8 = -2A$ est l'état fondamental (non dégénéré).
- $E_7 = E_1 = -A\sqrt{2}$ (deux fois dégénéré),
- $E_6 = E_2 = 0$ (deux fois dégénéré),
- $E_5 = E_3 = A\sqrt{2}$ (deux fois dégénéré),
- $E_4 = 2A$ (non dégénéré).

(ii) En utilisant $\langle\phi_k|\xi_1\rangle = e^{ik\pi/4}/\sqrt{8}$, nous trouvons :

$$|\psi(t=0)\rangle = |\xi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{8}} \sum_{k=1}^8 e^{ik\pi/4} |\phi_k\rangle$$

et donc :

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{8}} \sum_{k=1}^8 e^{ik\pi/4} e^{-iE_k t/\hbar} |\phi_k\rangle .$$

La probabilité pour trouver l'électron sur le site $n = 1$ est $p_1(t) = |\langle\xi_1|\psi(t)\rangle|^2$, c'est-à-dire $p_1(t) = |(1/8) \sum_k e^{-iE_k t/\hbar}|^2$. En posant $\omega = A/\hbar$, ceci conduit à :

$$p_1(t) = \left| \frac{1}{8} \sum_{k=1}^8 e^{-iE_k t/\hbar} \right|^2 = \left| \frac{1}{4} \left(1 + 2 \cos(\omega t \sqrt{2}) + \cos(2\omega t) \right) \right|^2 .$$

- (iii) On trouve bien sûr $p_1(0) = 1$. Pour avoir $p_1(t) = 1$ à un instant ultérieur, il faudrait trouver $t \neq 0$ tel que $\cos(\omega t\sqrt{2}) = 1$ et $\cos(2\omega t) = 1$. Ceci signifierait que $\omega t\sqrt{2} = 2N\pi$ et $2\omega t = 2N'\pi$ avec N et N' entiers. En prenant le rapport entre ces deux quantités, on voit que l'on devrait avoir $\sqrt{2} = N'/N$, ce qui signifierait que $\sqrt{2}$ est rationnel! Par conséquent, la particule ne peut jamais être retrouvée avec certitude sur le site 1, et l'évolution de l'état du système n'est pas périodique. Néanmoins on peut montrer que l'état du système revient arbitrairement près de l'état initial, pourvu que l'on attende assez longtemps. L'évolution est dite *quasi-périodique*.
- h. Ces résultats s'étendent directement à N centres. Les niveaux sont $E_n = -2A \cos(2n\pi/N)$, qui sont tous dégénérés deux fois sauf le fondamental $n = N$ et le niveau le plus élevé $n = N/2$ (si N est pair). Ces niveaux forment une bande d'énergie de largeur fixe $4A$, qui devient un continuum dans la limite $N \rightarrow \infty$. Les états propres correspondants sont de la forme $|\psi_n\rangle = (1/\sqrt{N}) \sum_{p=1}^N e^{-2inp\pi/N} |\xi_p\rangle$.

Chapitre 8

1. Détermination de l'état magnétique d'un atome d'argent.

- a. On peut toujours mettre les coefficients α et β sous la forme $\alpha = \cos(\theta/2)$, $\beta = e^{i\varphi} \sin(\theta/2)$, en multipliant au besoin l'état (8.67) par un facteur de phase global pour rendre α réel. Considérons maintenant un appareil de Stern et Gerlach orienté selon le vecteur unitaire $\mathbf{u}$, défini par les angles polaires θ, φ :

$$\mathbf{u} = \sin \theta \cos \varphi \mathbf{e}_x + \sin \theta \sin \varphi \mathbf{e}_y + \cos \theta \mathbf{e}_z ,$$

ce qui donne :

$$\mathbf{u} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} = \mu_0 \begin{pmatrix} \cos \theta & e^{-i\varphi} \sin \theta \\ e^{i\varphi} \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} .$$

Il est immédiat de vérifier que $\cos(\theta/2)|+\rangle + e^{i\varphi} \sin(\theta/2)|-\rangle$ est état propre de $\mathbf{u} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}$ avec la valeur propre $+\mu_0$.

- b. Bernard doit choisir un axe $\mathbf{u}'$ pour sa mesure de Stern et Gerlach, sans connaître $\mathbf{u}$. Sa mesure lui fournit une réponse binaire $\pm\mu_0$, et l'état du système est ensuite $|\pm\rangle_{\mathbf{u}'}$, donc différent de l'état initial. Des mesures ultérieures n'apporteront pas de renseignement supplémentaire sur l'état fourni par Alice. Par conséquent, une mesure sur un seul moment magnétique ne permet pas de déterminer l'état initial. La seule certitude de Bernard lorsqu'il trouve $+\mu_0$ (resp. $-\mu_0$) dans sa mesure selon l'axe $\mathbf{u}'$ est que l'état initial n'était pas $|-\rangle_{\mathbf{u}'}$ (resp. $|+\rangle_{\mathbf{u}'}$), ce qui est un renseignement assez « maigre ».

- c. Si Alice fournit un grand nombre N de moments magnétiques, tous préparés dans le même état inconnu (8.67), Bernard peut séparer cet ensemble en trois classes, contenant chacune environ $N/3$ atomes. Pour les $N/3$ premiers atomes, il mesure μ_z et déduit $|\alpha|^2$ et $|\beta|^2$ de l'intensité relative des deux taches $\mu_z = \pm\mu_0$. Pour les $N/3$ atomes suivants, il mesure μ_x et les intensités relatives des deux taches correspondant à $\mu_x = \pm\mu_0$ donnent accès à $|\alpha \pm \beta|^2$. Enfin, pour les $N/3$ atomes restants, il mesure μ_y et déduit $|\alpha \pm i\beta|^2$. Il peut alors déterminer α et β , à une phase globale près (sans importance physique). Bien sûr, cette détermination de α et β n'est qu'approchée, l'erreur statistique relative étant d'ordre $N^{-1/2}$.

2. Mesures répétées ; paradoxe de Zénon quantique.

- a. Les niveaux d'énergie de $\hat{H}$ sont $E_{\pm} = \pm\hbar\omega/2$.
- b. L'état $|\psi(0)\rangle$ est état propre de $\hat{\mu}_x$ avec valeurs propres $+\mu_0$. On trouve donc $+\mu_0$ avec probabilité un dans une mesure de μ_x .
- c. L'évolution de l'état considéré est :

$$|\psi(T)\rangle = (|+\rangle e^{-i\omega T/2} + |-\rangle e^{i\omega T/2})/\sqrt{2}.$$

- d. La probabilité correspondante s'écrit :

$$P(T) = |{}_x\langle +|\psi(T)\rangle|^2 = |\langle\psi(0)|\psi(T)\rangle|^2 = \cos^2 \frac{\omega T}{2}.$$

- e. Après une mesure donnant le résultat $\mu_x = +\mu_0$, le système se retrouve dans le même état que l'état initial $|\psi(0)\rangle = (|+\rangle + |-\rangle)/\sqrt{2}$. La probabilité pour que les N mesures successives donnent le même résultat $+\mu_0$ est donc $P_N(T) = \cos^{2N}(\omega T/2)$.
- f. Dans la limite mathématique $N \rightarrow \infty$, nous obtenons :

$$\begin{aligned} P_N &= \exp\left(N \ln\left(\cos^2\left(\frac{\omega T}{2N}\right)\right)\right) \\ &\sim \exp\left(2N \ln\left(1 - \frac{\omega^2 T^2}{8N^2}\right)\right) \sim \exp\left(-\frac{\omega^2 T^2}{4N}\right) \rightarrow 1. \end{aligned}$$

Ce résultat peut sembler paradoxal : observer un système l'empêche d'évoluer ! La solution de ce paradoxe réside dans le fait qu'une mesure nécessite toujours une certaine extension dans le temps et dans l'espace. En pratique, on ne peut donc pas diviser T en intervalles infiniment petits à moins d'interagir de manière continue avec le système, ce qui est un autre problème.

Chapitre 9

1. Oscillateur harmonique perturbé. La somme (9.21) fait intervenir deux termes : $k = n \pm 2$. L'élément de matrice $\langle k|\hat{x}^2|n\rangle$ se calcule en utilisant

l'expression de l'opérateur position en fonction de $\hat{a}$ et $\hat{a}^\dagger$: $\hat{x} = (\hbar/(2m\omega))^{1/2}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)$ et on trouve :

$$\langle n+2|\hat{x}^2|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \sqrt{(n+1)(n+2)} \quad \langle n-2|\hat{x}^2|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \sqrt{n(n-1)} .$$

Le dénominateur d'énergie vaut $\mp 2\hbar\omega$ pour $k = n \pm 2$, d'où le résultat :

$$\Delta E_n^{(2)} = -\frac{\lambda^2}{8} \hbar\omega(n+1/2) .$$

Ce résultat coïncide avec le terme d'ordre deux dans le développement en λ de $\hbar\omega(n+1/2) \sqrt{1+\lambda}$.

2. Comparaison du niveau fondamental de deux potentiels. Notons $|\psi_i\rangle$ ($i = 1, 2$) l'état fondamental de l'hamiltonien $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + V_i(\mathbf{r})$ d'énergie E_i . Puisque $V_2(\mathbf{r}) > V_1(\mathbf{r})$ pour tout $\mathbf{r}$, on a :

$$\begin{aligned} \langle \psi_2 | V_2(\hat{\mathbf{r}}) | \psi_2 \rangle &> \langle \psi_2 | V_1(\hat{\mathbf{r}}) | \psi_2 \rangle \\ \Rightarrow E_2 = \langle \psi_2 | \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_2(\hat{\mathbf{r}}) | \psi_2 \rangle &> \langle \psi_2 | \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_1(\hat{\mathbf{r}}) | \psi_2 \rangle . \end{aligned}$$

La seconde étape du raisonnement consiste à noter qu'on a, en raison du théorème à la base de la méthode variationnelle :

$$\langle \psi_2 | \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_1(\hat{\mathbf{r}}) | \psi_2 \rangle \geq E_1 = \langle \psi_1 | \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_1(\hat{\mathbf{r}}) | \psi_1 \rangle ,$$

d'où le résultat.

3. Existence d'un état lié dans un puits de potentiel. Pour montrer l'existence d'un état lié dans un potentiel unidimensionnel $V(x)$ négatif partout et tendant vers zéro en $\pm\infty$, utilisons la méthode variationnelle avec des fonctions d'essai gaussiennes :

$$\psi_\sigma(x) = (\sigma^2/(2\pi))^{1/4} \exp(-\sigma^2 x^2/4) .$$

L'énergie cinétique moyenne est $T_\sigma = \hbar^2 \sigma^2 / (8m)$. Cette quantité positive tend vers 0 quadratiquement quand σ tend vers 0. L'énergie potentielle moyenne est :

$$\langle V \rangle_\sigma = \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} \int V(x) e^{-\sigma^2 x^2/2} dx .$$

Par hypothèse, cette quantité est négative. Quand σ tend vers 0, elle tend vers 0 linéairement avec σ si l'intégrale $\int_{-\infty}^{\infty} V(x) dx$ converge, ou elle diverge si l'intégrale est elle-même divergente. Dans les deux cas, il existe une plage de valeurs de la variable σ pour laquelle $|\langle V \rangle_\sigma| > T_\sigma$. Pour ces valeurs de σ , l'énergie moyenne totale $E_\sigma = T_\sigma + \langle V \rangle_\sigma$ est négative. L'énergie de l'état fondamental est nécessairement inférieure à E_σ et est donc elle aussi négative : l'état correspondant est lié.

Cette démonstration ne s'étend pas à trois dimensions. Si on prend de nouveau les gaussiennes $e^{-\sigma^2 r^2/4}$ comme fonctions d'essai, l'énergie cinétique varie en σ^2 comme à une dimension, alors que l'énergie potentielle (négative) varie maintenant comme σ^3 . Quand σ tend vers 0, l'énergie potentielle tend vers 0 plus vite que l'énergie cinétique, et l'énergie totale peut très bien être toujours positive, de sorte qu'on ne peut pas conclure à l'existence d'un état lié.

En fait, on peut trouver des potentiels tridimensionnels simples, négatifs ou nuls en tout point, qui n'admettent aucun état lié. Considérons par exemple un puits carré isotrope : $V(\mathbf{r}) = -V_0$ pour $r < r_0$ (avec $V_0 > 0$) et $V(\mathbf{r}) = 0$ autrement. On trouve qu'il n'y pas d'état lié si $V_0 < \hbar^2 \pi^2 / (8mr_0^2)$ (pour montrer ce résultat, on peut considérer d'abord les états de moment cinétique nul, puis généraliser ce résultat à un moment cinétique arbitraire en utilisant l'exercice précédent).

4. Inégalités de Heisenberg généralisées. Pour tout état $|\psi\rangle$, on a :

$$\frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle + g \langle r^\alpha \rangle - \varepsilon_0 g^{2/(\alpha+2)} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^{\alpha/(\alpha+2)} \geq 0 .$$

En minimisant ceci par rapport à g , on obtient le résultat mentionné dans le texte (il est prudent de traiter séparément le cas $\alpha > 0$, $g > 0$ pour lequel $\varepsilon_0 > 0$, et le cas $\alpha < 0$, $g < 0$ pour lequel $\varepsilon_0 < 0$). On retrouve les résultats habituels pour $\alpha = 2$ et $\alpha = -1$. Pour le potentiel linéaire, $\alpha = 1$, on a : $\varepsilon_0 = 2,33811$ d'où la relation d'incertitude :

$$\langle p^2 \rangle \langle r \rangle^2 \geq \frac{4}{27} \varepsilon_0^3 \hbar^2 \sim 1,894 \hbar^2 .$$

Chapitre 10

1. Opérateur invariant par rotation.

$$[\hat{A}, \hat{L}_x] = 0 \quad \text{et} \quad [\hat{A}, \hat{L}_y] = 0 \Rightarrow [\hat{A}, [\hat{L}_x, \hat{L}_y]] = i\hbar[\hat{A}, \hat{L}_z] = 0 .$$

2. Relations de commutation pour $\hat{\mathbf{r}}$ et $\hat{\mathbf{p}}$. Un calcul simple donne :

$$[\hat{L}_z, \hat{x}] = -\hat{y}[\hat{p}_x, \hat{x}] = i\hbar\hat{y} \quad [\hat{L}_z, \hat{y}] = \hat{x}[\hat{p}_y, \hat{y}] = -i\hbar\hat{x} \quad [\hat{L}_z, \hat{z}] = 0 ,$$

$$[\hat{L}_z, \hat{p}_x] = \hat{p}_y[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar\hat{p}_y \quad [\hat{L}_z, \hat{p}_y] = -\hat{p}_x[\hat{y}, \hat{p}_y] = -i\hbar\hat{p}_x \quad [\hat{L}_z, \hat{p}_z] = 0 .$$

Par conséquent, puisque $[\hat{A}, \hat{B}^2] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{B} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{B}]$, on trouve $[\hat{L}, \hat{p}^2] = [\hat{L}, \hat{r}^2] = 0$.

3. Potentiel invariant par rotation. Si $V(\mathbf{r})$ dépend seulement de $r = |\mathbf{r}|$, alors $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + V(\hat{r})$ (qui est invariant par rotation) commute avec le moment cinétique $\hat{\mathbf{L}}$ qui est une constante du mouvement (théorème d'Ehrenfest).

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d\langle \mathbf{L} \rangle}{dt} = 0 .$$

Cela n'est plus vrai si $V(\mathbf{r})$ dépend non seulement de r , mais aussi de θ ou φ .

4. Moment cinétique unité.

a. L'action de $\hat{L}_z$ sur la base $|\ell = 1, m\rangle$ est $\hat{L}_z|1, m\rangle = m\hbar|1, m\rangle$:

$$\hat{L}_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} .$$

L'action de $\hat{L}_x$ et $\hat{L}_y$ est obtenue en utilisant les opérateurs $\hat{L}_+$ et $\hat{L}_-$, dont les éléments de matrice se déduisent de la relation de récurrence (10.17) :

$$\begin{aligned} \hat{L}_+|1, 1\rangle &= 0 & \hat{L}_+|1, 0\rangle &= \hbar\sqrt{2}|1, 1\rangle & \hat{L}_+|1, -1\rangle &= \hbar\sqrt{2}|1, 0\rangle , \\ \hat{L}_-|1, 1\rangle &= \sqrt{2}\hbar|1, 0\rangle & \hat{L}_-|1, 0\rangle &= \hbar\sqrt{2}|1, -1\rangle & \hat{L}_-|1, -1\rangle &= 0 . \end{aligned}$$

On en déduit la matrice de $\hat{L}_x = (\hat{L}_+ + \hat{L}_-)/2$ et $\hat{L}_y = i(\hat{L}_- - \hat{L}_+)/2$:

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{L}_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} .$$

b. Les vecteurs propres de $\hat{L}_x$ sont :

$$\begin{aligned} |1, \pm 1\rangle_x &= \frac{1}{2} (|1, 1\rangle \pm \sqrt{2}|1, 0\rangle + |1, -1\rangle) \quad \text{val. prop. } \pm \hbar \\ |1, 0\rangle_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, 1\rangle - |1, -1\rangle) \quad \text{val. prop. } 0 . \end{aligned}$$

La fonction propre correspondant à $m_x = +1$ est :

$$\begin{aligned} \psi(\theta, \varphi) &= \frac{1}{2} (Y_{1,1}(\theta, \varphi) + Y_{1,-1}(\theta, \varphi)) + \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{1,0}(\theta, \varphi) \\ &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (\cos \theta - i \sin \theta \sin \varphi) . \end{aligned}$$

Donc :

$$I(\theta, \varphi) = |\psi(\theta, \varphi)|^2 = \frac{3}{8\pi} (1 - \sin^2 \theta \cos^2 \varphi) .$$

5. Relations de commutation pour $\hat{J}_x^2$, $\hat{J}_y^2$ et $\hat{J}_z^2$.

a. Puisque $[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$, on a aussi $[\hat{J}^2, \hat{J}_z^2] = 0$. Par conséquent $[\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2, \hat{J}_z^2] = 0$, dont on déduit $[\hat{J}_z^2, \hat{J}_x^2] = [\hat{J}_y^2, \hat{J}_z^2]$. La troisième égalité est obtenue par permutation circulaire de x, y et z .

On peut également calculer ces commutateurs directement :

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x^2, \hat{J}_y^2] &= i\hbar \{\hat{J}_x, \{\hat{J}_y, \hat{J}_z\}\} \\ &= \frac{i\hbar}{3} (\{\hat{J}_x, \{\hat{J}_y, \hat{J}_z\}\} + \{\hat{J}_y, \{\hat{J}_z, \hat{J}_x\}\} + \{\hat{J}_z, \{\hat{J}_x, \hat{J}_y\}\}) . \end{aligned}$$

où nous avons posé $\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$.

- b. Pour $j = 0$, le résultat est évident puisque $|0, 0\rangle$ est état propre de chaque composante avec valeur propre 0.
 Pour $j = 1/2$, $\hat{J}_x^2$, $\hat{J}_y^2$ et $\hat{J}_z^2$ sont proportionnels à la matrice unité 2×2 , avec comme unique valeur propre $+\hbar^2/4$. Ils commutent donc.
- c. Pour $j = 1$, considérons les éléments de matrice :

$$\langle 1, m_2 | [\hat{J}_x^2, \hat{J}_z^2] | 1, m_1 \rangle = (m_1^2 - m_2^2) \langle 1, m_2 | \hat{J}_x^2 | 1, m_1 \rangle .$$

Pour $m_1^2 = m_2^2$, ceci est bien sûr nul. Nous devons simplement considérer les cas $m_1 = 0, m_2 = \pm 1$. Puisque $\hat{J}_x |1, 0\rangle \propto (|1, 1\rangle + |1, -1\rangle)$ et $\hat{J}_x |1, \pm 1\rangle \propto |1, 0\rangle$, le produit scalaire correspondant, c'est-à-dire l'élément de matrice considéré, s'annule.

Du fait de la symétrie en (x, y, z) , la base propre commune est $\{|j = 1, m_x = 0\rangle, |j = 1, m_y = 0\rangle, |j = 1, m_z = 0\rangle\}$ où $|j = 1, m_i = 0\rangle$ est le vecteur propre de $\hat{J}_i$ ($i = x, y, z$) associé à la valeur propre 0 :

$$\begin{aligned} |j = 1, m_x = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, 1\rangle - |1, -1\rangle) , \\ |j = 1, m_y = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, 1\rangle + |1, -1\rangle) , \\ |j = 1, m_z = 0\rangle &= |1, 0\rangle . \end{aligned}$$

En coordonnées sphériques, les fonctions d'onde (angulaires) correspondantes sont x/r , y/r et z/r , avec le coefficient de normalisation $(4\pi/3)^{-1/2}$.

Chapitre 11

1. Valeur moyenne de r pour le problème coulombien.

- a. En utilisant $\int_0^\infty |u_{n,\ell}(\rho)|^2 d\rho = 1$ et $\varepsilon = 1/n^2$, nous obtenons la première égalité.
- b. Pour montrer la deuxième égalité, utilisons :

$$\begin{aligned} \int u'_{n,\ell} u_{n,\ell} d\rho &= 0 & \int \rho^2 u'_{n,\ell} u''_{n,\ell} d\rho &= \int \rho u_{n,\ell} u''_{n,\ell} d\rho \\ \int \rho u'_{n,\ell} u_{n,\ell} d\rho &= -1/2 \int \rho^2 u'_{n,\ell} u_{n,\ell} d\rho = -\langle \rho \rangle , \end{aligned}$$

qui peut être démontré en utilisant une intégration par parties.

- c. En sommant les deux résultats précédents, on obtient l'expression désirée pour $\langle \rho \rangle$.

2. Oscillateur tridimensionnel en coordonnées sphériques.

a. L'équation radiale est :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 + \frac{\ell(\ell+1)}{2mr^2} \hbar^2 - E_{n,\ell} \right) R_{n,\ell}(r) = 0 .$$

Posons $\rho = r\sqrt{m\omega/\hbar}$ et $\epsilon = E/\hbar\omega$; nous obtenons alors (11.30).

b. Les niveaux d'énergie sont bien de la forme :

$$E_n = (n + 3/2)\hbar\omega \quad \text{avec} \quad n = 2n' + \ell ,$$

et les états propres correspondants peuvent être indexés $|n, \ell, m\rangle$. Il existe une dégénérescence en ℓ , mais elle est différente du cas de l'atome d'hydrogène. Pour une valeur donnée de l'énergie, c'est-à-dire de n , le nombre quantique ℓ a la même parité que n . Par conséquent, les niveaux d'énergie successifs correspondent alternativement à des moments cinétiques pairs et impairs :

$$\begin{aligned} n=0 & \quad E = 3\hbar\omega/2 \quad \ell = 0 \\ n=1 & \quad E = 5\hbar\omega/2 \quad \ell = 1 \\ n=2 & \quad E = 7\hbar\omega/2 \quad \ell = 0, 2 \\ n=3 & \quad E = 9\hbar\omega/2 \quad \ell = 1, 3 \quad \text{etc.} \end{aligned}$$

Pour une valeur donnée de n , les $(n+1)(n+2)/2$ états $|n, \ell, m\rangle$ avec $(\ell = 0, 2 \dots n)$, ou $(\ell = 1, 3 \dots n)$, sont des combinaisons linéaires des $(n+1)(n+2)/2$ états $|n_1; n_2; n_3\rangle$ avec $n_1 + n_2 + n_3 = n$.

c. Pour $n = 1$, trois fonctions d'onde orthogonales sont :

$$\phi_{100}(\mathbf{r}) = Cxe^{-\alpha r^2/2}, \quad \phi_{010}(\mathbf{r}) = Cye^{-\alpha r^2/2}, \quad \phi_{001}(\mathbf{r}) = Cze^{-\alpha r^2/2}$$

où C est une constante de normalisation. On obtient donc, en exprimant x, y, z en fonction de r et de $Y_{1,m}(\theta, \varphi)$ (cf. (10.30, 10.31, 10.32)) :

$$\begin{aligned} |n=1, \ell=1, m=0\rangle &= |n_1=0; n_2=0; n_3=1\rangle, \\ |n=1, \ell=1, m=\pm 1\rangle &= \mp \frac{1}{\sqrt{2}} |n_1=1; n_2=0; n_3=0\rangle \\ &\quad - \frac{i}{\sqrt{2}} |n_1=0; n_2=1; n_3=0\rangle. \end{aligned}$$

3. Relation entre le problème coulombien et l'oscillateur harmonique.

a. Le changement de variable $\rho \rightarrow x$ et de fonction inconnue $u(\rho) \rightarrow f(x)$ conduit pour le problème coulombien à l'équation :

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{2\alpha - 1}{x} \frac{df}{dx} + \left(\frac{\alpha(\alpha - 2) - 4\ell(\ell + 1)}{x^2} + 8Z + \frac{4E}{E_I} x^2 \right) f(x) = 0 .$$

Le choix $\alpha = 1/2$ permet d'éliminer le terme en df/dx et de se ramener à une équation ayant une structure identique à l'équation radiale pour l'oscillateur harmonique :

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - \frac{(2\ell + 1/2)(2\ell + 3/2)}{x^2} + 8Z + \frac{4E}{E_I} x^2 \right) f(x) = 0 .$$

- b. La correspondance entre les paramètres respectifs de l'oscillateur harmonique et du problème coulombien est :

$$\begin{aligned} \ell_{\text{harm.}} &\leftrightarrow (2\ell_{\text{coul.}} + 1/2) , \\ K^2 &\leftrightarrow -4E_{\text{coul.}}/E_I , \\ E_{\text{harm.}}/\hbar\omega &\leftrightarrow 4Z . \end{aligned}$$

En d'autres termes, les rôles de la constante de couplage et de l'énergie sont interchangés ! La redéfinition du moment cinétique assure la bonne dégénérescence en ℓ des niveaux de l'hydrogène.

- c. A partir du résultat de l'exercice 2, on sait que les énergies propres de l'oscillateur harmonique s'écrivent :

$$E_{\text{harm}} = K (2n' + \ell_{\text{harm}} + 3/2) \hbar\omega$$

soit, en utilisant les règles de correspondance que nous venons de trouver :

$$4Z = \sqrt{\frac{-4E_{\text{coul.}}}{E_I}} (2n' + 2\ell_{\text{coul.}} + 2)$$

ou encore $E_{\text{coul.}} = Z^2 E_I / (n' + \ell_{\text{coul.}} + 1)^2$. On retrouve bien les niveaux du problème coulombien (cf. (11.28)). On notera que cette méthode permet d'obtenir l'expression des polynômes de Laguerre à partir de celle des polynômes de Hermite.

4. Confirmer ou infirmer les assertions de l'énoncé.

- a. Vrai. En effet, si $[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = 0$, on a $[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$ et $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$. Considérons une base propre commune à $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$, $|E_{\ell,m}, \ell, m\rangle$. Puisque $[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = 0$ entraîne $[\hat{H}, \hat{L}_{\pm}] = 0$, nous obtenons :

$$\hat{L}_{\pm} \hat{H} |E_{\ell,m}, \ell, m\rangle = E_{\ell,m} \hat{L}_{\pm} |E_{\ell,m}, \ell, m\rangle = \hat{H} \hat{L}_{\pm} |E_{\ell,m}, \ell, m\rangle .$$

Nous savons que $\hat{L}_{\pm} |E_{\ell,m}, \ell, m\rangle$ est état propre de $\hat{L}_z$ avec la valeur propre $(m \pm 1)\hbar$. Par conséquent, les états $\{|E_{\ell,m}, \ell, m\rangle, m = -\ell \dots \ell\}$ sont états propres de $\hat{H}$ avec la même valeur propre $E_{\ell,m} \equiv E_{\ell}$.

- b. Faux. Le carré du moment cinétique commute avec l'hamiltonien et les niveaux d'énergie sont repérés par ℓ . C'est seulement pour les potentiels coulombiens et harmoniques que des symétries particulières produisent une dégénérescence de différentes valeurs de ℓ .

5. Effets de barrière centrifuge. Considérons l'hamiltonien :

$$\hat{H}_\ell = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \quad \text{avec} \quad \hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2$$

qui agit seulement sur la variable r . L'état $|n' = 0, \ell, m\rangle \equiv |\psi_\ell\rangle$, qui est un état propre de :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r) ,$$

est un état propre de $\hat{H}_\ell$ avec la valeur propre E_ℓ , qui est la plus petite valeur propre de $\hat{H}_\ell$. Nous avons :

$$\hat{H}_{\ell+1} = \hat{H}_\ell + \frac{(\ell+1)\hbar^2}{mr^2} .$$

En prenant la valeur moyenne de cette expression dans l'état $|\psi_{\ell+1}\rangle = |n' = 0, \ell+1, m\rangle$, nous obtenons :

$$E_{\ell+1} = \langle \psi_{\ell+1} | \hat{H}_\ell | \psi_{\ell+1} \rangle + \left\langle \frac{(\ell+1)\hbar^2}{mr^2} \right\rangle .$$

Nous avons $\langle \psi | \hat{H}_\ell | \psi \rangle \geq E_\ell$ pour tout ψ , et $(\ell+1)\hbar^2/mr^2$ est un opérateur positif : sa valeur moyenne dans tout état est positive. Par conséquent, $E_{\ell+1} \geq E_\ell$ et, de manière plus quantitative :

$$E_{\ell+1} - E_\ell \geq \frac{(\ell+1)\hbar^2}{m} \left\langle \psi_{\ell+1} \left| \frac{1}{r^2} \right| \psi_{\ell+1} \right\rangle .$$

6. Méthode algébrique pour l'atome d'hydrogène.

a. L'expression de $A_\ell^- A_\ell^+$ est :

$$A_\ell^- A_\ell^+ = \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \frac{1}{(\ell+1)^2} .$$

Par conséquent l'équation radiale s'écrit :

$$(A_\ell^- A_\ell^+) u_\ell = \left(\epsilon - \frac{1}{(\ell+1)^2} \right) u_\ell .$$

b. On trouve pour $A_\ell^+ A_\ell^-$:

$$A_\ell^+ A_\ell^- = \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{(\ell+1)(\ell+2)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \frac{1}{(\ell+1)^2} .$$

En multipliant (11.33) par A_ℓ^+ , on trouve :

$$(A_\ell^+ A_\ell^-) A_\ell^+ u_\ell = \left(\epsilon - \frac{1}{(\ell+1)^2} \right) A_\ell^+ u_\ell ,$$

qui s'écrit aussi :

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{(\ell+1)(\ell+2)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right) A_\ell^+ u_\ell(\rho) = \varepsilon A_\ell^+ u_\ell(\rho) .$$

Par conséquent, $A_\ell^+ u_\ell(\rho)$ satisfait l'équation radiale avec la même valeur propre ε , mais pour un moment cinétique $\ell' = \ell + 1$.

- c. De même, on peut écrire l'équation pour le moment cinétique ℓ sous la forme :

$$(A_{\ell-1}^+ A_{\ell-1}^-) u_\ell = \left(\varepsilon - \frac{1}{\ell^2} \right) u_\ell .$$

On trouve alors que $A_{\ell-1}^- u_\ell(\rho)$ satisfait l'équation radiale avec la même valeur propre ε , mais pour un moment cinétique $\ell' = \ell - 1$.

- d. En multipliant (11.33) par u_ℓ^* et en intégrant sur ρ , on trouve :

$$\int_0^\infty u_\ell^*(\rho) (A_\ell^- A_\ell^+ u_\ell(\rho)) d\rho = \left(\varepsilon_\ell - \frac{1}{(\ell+1)^2} \right) \int_0^\infty |u_\ell(\rho)|^2 d\rho .$$

Intégrons par parties le membre de gauche de cette équation :

$$\int_0^\infty u_\ell^*(\rho) (A_\ell^- A_\ell^+ u_\ell(\rho)) d\rho = - \int_0^\infty |A_\ell^+ u_\ell(\rho)|^2 d\rho .$$

On en déduit que la quantité $\varepsilon - 1/(\ell+1)^2$ est nécessairement négative :

$$\varepsilon \leq \frac{1}{(\ell+1)^2} .$$

- e. L'argument est alors calqué sur celui utilisé pour prouver la quantification du spectre de l'oscillateur harmonique ou du moment cinétique. En appliquant de manière répétée A_ℓ^+ , on augmente la valeur de ℓ par un incrément entier. Les valeurs qu'on peut atteindre sont bornées supérieurement puisque $\varepsilon_\ell \leq 1/(\ell+1)^2$ et il existe une valeur maximale $\ell_{\max}$ de ℓ telle que :

$$\varepsilon = \frac{1}{(\ell_{\max} + 1)^2} \equiv \frac{1}{n^2} .$$

La fonction $A_{\ell_{\max}}^+ u_{\ell_{\max}}(\rho)$ est identiquement nulle. Par conséquent, $u_{\ell_{\max}}$ vérifie :

$$\left(\frac{d}{d\rho} - \frac{n}{\rho} + \frac{1}{n} \right) u_{\ell_{\max}}(\rho) = 0 .$$

- f. Les niveaux d'énergie sont $E_n = -E_I/n^2$. La solution de l'équation ci-dessus est $u_{\ell_{\max}}(\rho) \propto \rho^n e^{-\rho/n}$, à un facteur de normalisation près. En revenant à la fonction R_ℓ , on retrouve (11.22) pour $\ell = n - 1$ (soit $n' = 0$) : $R_{\ell_{\max}}(\rho) \propto \rho^{n-1} e^{-\rho\sqrt{\varepsilon}}$. En appliquant de manière répétée $A_{\ell-1}^-$, on obtient les autres solutions associées à la même énergie $\varepsilon = 1/n^2$ pour $\ell = n - 2, n - 3, \dots, 0$.

7. Potentiel « moléculaire ».

a. L'équation radiale est :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2 + 2m_e A}{2m_e r^2} - \frac{B}{r} \right) R(r) = E R(r) .$$

Définissons le nombre réel positif S tel que $S(S+1) = \ell(\ell+1) + 2m_e A/\hbar^2$:

$$S = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(2\ell+1)^2 + 8m_e A/\hbar^2} .$$

Remarquons que S n'est généralement pas un entier. On pose comme dans le cours $a_1 = \hbar^2/Bm_e$, $E = -\varepsilon m B^2/2\hbar^2$ et $r = \rho a_1$. L'équation radiale devient :

$$\left(\frac{1}{\rho} \frac{d^2}{d\rho^2} \rho - \frac{S(S+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \varepsilon \right) R(\rho) = 0 .$$

Comme pour l'hydrogène, les solutions normalisables sont repérées par un entier $n' \geq 0$ et sont de la forme : $R(\rho) = e^{-\rho\sqrt{\varepsilon}} \rho^S P_{n',\ell}(\rho)$, où $P_{n',\ell}(\rho)$ est un polynôme de degré n' , et on doit avoir $\varepsilon = (n' + S + 1)^{-2}$. Les énergies sont donc :

$$E_{n',\ell} = -\frac{B^2 m_e}{2\hbar^2} \frac{1}{(n' + S + 1)^2} .$$

Notons que ce potentiel, même s'il a l'allure générale d'un potentiel moléculaire (attractif à longue distance et répulsif à courte distance) en est fort éloigné d'un point de vue quantitatif. Le terme d'attraction réel à grande distance n'est pas coulombien et le terme de répulsion à courte distance varie de manière beaucoup plus raide que r^{-2} .

Chapitre 12

1. Produit de matrices de Pauli. On peut d'abord vérifier que $\hat{\sigma}_j^2 = 1$. Pour $j \neq k$, un calcul direct conduit au résultat (12.38).

2. Algèbre des matrices de Pauli. Développons d'abord les produits : $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \sum_{jk} \sigma_j \sigma_k A_j B_k$. Le résultat (12.38) démontré à l'exercice précédent conduit à la formule cherchée.

3. Moment cinétique de spin et moment cinétique orbital.

- On doit avoir $\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1/2$ puisque les $Y_{\ell,m}$ sont orthonormés et $\int (|\psi_+|^2 + |\psi_-|^2) d^3r = 1$.
- On trouve pour S_z : $p(+\hbar/2) = 2/3$, $p(-\hbar/2) = 1/3$, et pour S_x : $p(+\hbar/2) = 1/3$, $p(-\hbar/2) = 2/3$.
- $L_z = \hbar$ et $L_z = 0$ avec $p(+\hbar) = 1/6$, $p(0) = 5/6$.

4. Origine géométrique des relations de commutation de $\hat{J}$.

- a. (i) Les termes d'ordre deux en $d\alpha$ sont *a priori* inchangés si on choisit $d\beta = 0$. Or, pour $d\beta = 0$, la composition des quatre opérations donne évidemment l'identité. Ces termes d'ordre deux en $d\alpha$ sont donc nuls. Il en va de même pour les termes en $d\beta^2$ (ainsi bien sûr que pour les termes d'ordre 1 en $d\alpha$ et $d\beta$).

- (ii) En appliquant successivement les quatre rotations infinitésimales :

$$\begin{aligned} \mathbf{V} &\longrightarrow \mathbf{V}_1 = \mathbf{V} + d\alpha \mathbf{e}_x \times \mathbf{V} \\ \mathbf{V}_1 &\longrightarrow \mathbf{V}_2 = \mathbf{V}_1 + d\beta \mathbf{e}_y \times \mathbf{V}_1 \\ \mathbf{V}_2 &\longrightarrow \mathbf{V}_3 = \mathbf{V}_2 - d\alpha \mathbf{e}_x \times \mathbf{V}_2 \\ \mathbf{V}_3 &\longrightarrow \mathbf{V}_4 = \mathbf{V}_3 - d\beta \mathbf{e}_y \times \mathbf{V}_3, \end{aligned}$$

on trouve après un calcul sans difficulté que la transformation résultante est, à l'ordre deux inclus en $d\alpha$ et $d\beta$:

$$\mathbf{V} \longrightarrow \mathbf{V}_4 = \mathbf{V} - d\alpha d\beta \mathbf{u}_z \times \mathbf{V}.$$

- (iii) Cette transformation $\mathbf{V} \rightarrow \mathbf{V}_4$ correspond effectivement à une rotation d'axe z et d'angle $-d\alpha d\beta$.

- b. (i) La transformation du vecteur d'état est $|\psi\rangle \rightarrow |\psi_4\rangle$ avec :

$$\begin{aligned} |\psi_4\rangle &= \left(1 + \frac{id\beta}{\hbar} \hat{J}_y + \dots\right) \left(1 + \frac{id\alpha}{\hbar} \hat{J}_x + \dots\right) \\ &\times \left(1 - \frac{id\beta}{\hbar} \hat{J}_y + \dots\right) \left(1 - \frac{id\alpha}{\hbar} \hat{J}_x + \dots\right) |\psi\rangle \end{aligned}$$

À l'ordre deux inclus en $d\alpha$ et $d\beta$, on remarque comme ci-dessus que les termes en $d\alpha^2$ et $d\beta^2$ ne contribuent pas, et on obtient :

$$|\psi_4\rangle = \left(1 + \frac{d\alpha d\beta}{\hbar^2} [\hat{J}_x, \hat{J}_y]\right) |\psi\rangle.$$

- (ii) On sait que la composition de ces quatre rotations correspond géométriquement à une rotation d'axe z et d'angle $-d\alpha d\beta$. On est donc amené à poser $[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z$ pour avoir :

$$|\psi_4\rangle = \left(1 + \frac{i d\alpha d\beta}{\hbar} \hat{J}_z\right) |\psi\rangle.$$

Cette relation définissant une observable de moment cinétique a donc bien une origine géométrique.

- c. (i) Pour un spin 1/2, on obtient dans une rotation de $d\varphi$ autour de z :

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} (1 - id\varphi/2) \alpha \\ (1 + id\varphi/2) \beta \end{pmatrix}.$$

(ii) Cette relation s'intègre pour une rotation d'angle φ quelconque en :

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} \alpha \\ e^{i\varphi/2} \beta \end{pmatrix} .$$

(iii) Lors de la précession de Larmor, la transformation du vecteur d'état entre l'instant 0 et l'instant t correspond à une rotation d'angle $\omega_0 t$.

Chapitre 13

1. Opérateur permutation. Utilisons la base propre de $\hat{S}_{1z}$ et $\hat{S}_{2z}$. Nous trouvons dans cette base :

$$\begin{aligned} (\hat{\sigma}_{1x}\hat{\sigma}_{2x} + \hat{\sigma}_{1y}\hat{\sigma}_{2y}) |\sigma; \sigma\rangle &= 0 \\ (\hat{\sigma}_{1x}\hat{\sigma}_{2x} + \hat{\sigma}_{1y}\hat{\sigma}_{2y}) |\sigma; -\sigma\rangle &= 2|-\sigma; \sigma\rangle \\ (1 + \hat{\sigma}_{1z}\hat{\sigma}_{2z}) |\sigma; \sigma\rangle &= 2|\sigma; \sigma\rangle \\ (1 + \hat{\sigma}_{1z}\hat{\sigma}_{2z}) |\sigma; -\sigma\rangle &= 0 \end{aligned}$$

avec $\sigma = \pm 1$. D'où le résultat :

$$\frac{1}{2} (1 + \hat{\sigma}_1 \hat{\sigma}_2) |\sigma; \sigma\rangle = |\sigma; \sigma\rangle \quad , \quad \frac{1}{2} (1 + \hat{\sigma}_1 \hat{\sigma}_2) |\sigma; -\sigma\rangle = |-\sigma; \sigma\rangle .$$

2. L'état singulet. Cette invariance de la décomposition de l'état singulet quand $\mathbf{u}$ varie provient du fait que l'état est de moment cinétique nul et donc invariant par rotation.

3. Spin et moment magnétique du deutéron.

a. Les valeurs propres de $\hat{K}^2$ sont $K(K+1)\hbar^2$ avec :

$$K = J + I, J + I - 1, J + I - 2, \dots, |J - I| .$$

b. On pose $A = ag_I g_J \mu_B \mu_N$ et on a $\hat{W} = A \hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{I}} / \hbar^2$. On a par ailleurs $\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{I}} = (\hat{\mathbf{K}}^2 - \hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{I}}^2) / 2$.

c. $E_{I,J,K} = E_I + E_J + A(K(K+1) - J(J+1) - I(I+1)) / 2$.

d. $E_{I,J,K} - E_{I,J,(K-1)} = AK$.

e. L'électron a un moment cinétique 1/2, son spin. Les valeurs possibles de K sont donc $I \pm 1/2$. Un des niveaux est clivé en 4 sous-niveaux (moment cinétique 3/2), et l'autre est clivé en 2 sous-niveaux (moment cinétique 1/2). Par conséquent $I = 1$.

f. Etat triplet ($S = 1$).

g. On obtient pour le clivage hyperfin du deutérium

$$\Delta E = \frac{3A}{2} = \frac{1,72}{1836} \alpha^4 m_e c^2 \sim 1,36 \cdot 10^{-6} \text{ eV} .$$

La longueur d'onde et la fréquence du rayonnement émis sont donc :

$$\lambda \sim 91 \text{ cm} , \quad \nu \sim 328 \text{ MHz} \quad .$$

La valeur expérimentale est $\lambda = 91,5720 \text{ cm}$. Pour un calcul plus précis, il faut utiliser une valeur plus précise de g_I (0,8574), et prendre en compte les effets de masse réduite et les corrections relativistes.

4. Détermination des coefficients de Clebsch-Gordan.

- a. En multipliant la relation $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$ à gauche par $\langle j_1, m_1; j_2, m_2 |$ et à droite par $|j_1, j_2; j, m\rangle$, on trouve :

$$\hbar (m_1 + m_2 - m) C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, m} = 0 ,$$

ce qui impose au coefficient de Clebsch-Gordan considéré d'être nul si $m \neq m_1 + m_2$.

- b. On a :

$$\begin{aligned} \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | \hat{J}_{1+} &= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1-1)} \langle j_1, m_1-1; j_2, m_2 | \\ \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | \hat{J}_{2+} &= \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2-1)} \langle j_1, m_1; j_2, m_2-1 | \\ \hat{J}_+ |j_1, j_2; j, m\rangle &= \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j_1, j_2; j, m+1\rangle \end{aligned}$$

En multipliant la relation $\hat{J}_+ = \hat{J}_{1+} + \hat{J}_{2+}$ à gauche par $\langle j_1, m_1; j_2, m_2 |$ et à droite par $|j_1, j_2; j, m\rangle$, on trouve alors la relation indiquée dans l'énoncé. Pour $m = j$, la relation de récurrence se simplifie pour donner :

$$C_{j_1, m_1-1; j_2, m_2}^{j, j} = -\sqrt{\frac{j_2(j_2+1) - m_2(m_2-1)}{j_1(j_1+1) - m_1(m_1-1)}} C_{j_1, m_1; j_2, m_2-1}^{j, j} .$$

Il suffit donc de connaître un coefficient, par exemple $C_{j_1, j_1; j_2, j-j_1}^{j, j}$ pour déterminer tous les autres coefficients de la forme $C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, j}$. Les vecteurs $|j_1, j_2; j, j\rangle$ et $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ étant normés, on a la relation :

$$\sum_{m_1} \left| C_{j_1, m_1; j_2, j-j_1}^{j, j} \right|^2 = 1 ,$$

ce qui permet de déterminer ces coefficients à une phase globale près.

- c. Imposer au coefficient $C_{j_1, j_1; j_2, j-j_1}^{j, j}$ d'être réel positif lève l'ambiguïté sur la phase et détermine complètement les coefficients $C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, j}$.
- d. Cette relation de récurrence se déduit immédiatement en prenant l'élément de matrice de $\hat{J}_- = \hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}$. Connaissant tous les coefficients du type $C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, j}$ on peut alors en déduire tous les coefficients du type $C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, j-1}$, puis $C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, j-2}$, etc.

5. Opérateurs scalaires.

- a. En prenant l'élément de matrice de $[\hat{J}_z, \hat{\mathcal{O}}]$ entre $\langle \alpha, j, m |$ et $|\beta, j', m'\rangle$, on trouve :

$$\hbar (m - m') \langle \alpha, j, m | \hat{\mathcal{O}} | \beta, j', m' \rangle = 0 .$$

Si $m \neq m'$, l'élément de matrice considéré est donc nul.

- b. En prenant l'élément de matrice de $\hat{J}_+ \hat{\mathcal{O}} = \hat{\mathcal{O}} \hat{J}_+$ entre $\langle \alpha, j, m + 1 |$ et $|\beta, j', m\rangle$, on trouve :

$$\begin{aligned} \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \langle \alpha, j, m | \hat{\mathcal{O}} | \beta, j', m \rangle = \\ \sqrt{j'(j'+1) - m(m+1)} \langle \alpha, j, m + 1 | \hat{\mathcal{O}} | \beta, j', m + 1 \rangle , \end{aligned}$$

ce qui est identique à la relation indiquée dans l'énoncé. De même, en prenant l'élément de matrice de $\hat{J}_- \hat{\mathcal{O}} = \hat{\mathcal{O}} \hat{J}_-$ entre $\langle \alpha, j, m |$ et $|\beta, j', m + 1\rangle$, on trouve la seconde relation indiquée dans l'énoncé.

- c. Si $\mathcal{O}_m$ et $\mathcal{O}_{m+1}$ sont non nuls, le produit des deux relations trouvées ci-dessus entraîne $j = j'$ et leur rapport donne $\mathcal{O}_m^2 = \mathcal{O}_{m+1}^2$, soit $\mathcal{O}_m = \mathcal{O}_{m+1}$ puisque les deux coefficients $\mathcal{O}_m$ et $\mathcal{O}_{m+1}$ sont de même signe, compte tenu de la relation de récurrence qui les relie.

5. Opérateurs vectoriels et théorème de Wigner-Eckart.

- a. La vérification est immédiate. Considérons par exemple $\hat{\mathbf{V}} = \hat{\mathbf{r}}$, et $j = x$, $k = y$:

$$[\hat{L}_x, \hat{y}] = [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{y}] = i\hbar\hat{z} .$$

Nous avons utilisé ici $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}}$, mais la prise en compte du spin éventuel de la particule ne changerait rien, puisque les observables de spin commutent avec $\hat{\mathbf{r}}$.

- b. Ici encore, la vérification est simple. Considérons par exemple :

$$\begin{aligned} [\hat{J}_\pm, \hat{V}_{\pm 1}] &= \frac{-1}{\sqrt{2}} [\hat{J}_x \pm i\hat{J}_y, \hat{V}_x \pm i\hat{V}_y] = \frac{-1}{\sqrt{2}} \left(i [\hat{J}_x, \hat{V}_y] \pm i [\hat{J}_y, \hat{V}_x] \right) \\ &= \frac{-\hbar}{\sqrt{2}} (-\hat{V}_z \pm \hat{V}_z) \end{aligned}$$

ce qui s'écrit donc $\hbar\sqrt{2}\hat{V}_0$ pour $\hat{J}_-$ et qui est nul pour $\hat{J}_+$.

- c. (i) En multipliant la relation $[\hat{J}_z, \hat{V}_q] = \hbar q \hat{V}_q$ à gauche par $\langle \alpha, j, m |$ et à droite par $|\beta, j', m'\rangle$, on trouve :

$$\hbar (m - m' - q) \langle \alpha, j, m | \hat{V}_q | \beta, j', m' \rangle = 0 ,$$

ce qui entraîne que $\langle \alpha, j, m | \hat{V}_q | \beta, j', m' \rangle$ est nul si $m \neq m' + q$.

- (ii) En multipliant la relation

$$\hat{J}_\pm \hat{V}_q = \hat{V}_q \hat{J}_\pm + \hbar\sqrt{2 - q(q \pm 1)} \hat{V}_q$$

à gauche par $\langle \alpha, j, m |$ et à droite par $|\beta, j', m'\rangle$, on trouve :

$$\begin{aligned} & \sqrt{j(j+1) - m(m \mp 1)} \langle \alpha, j, m \mp 1 | \hat{V}_q | \beta, j', m' \rangle = \\ & \sqrt{j'(j'+1) - m(m \pm 1)} \langle \alpha, j, m | \hat{V}_q | \beta, j', m' \pm 1 \rangle \\ & + \sqrt{2 - q(q \pm 1)} \langle \alpha, j, m | \hat{V}_{q \pm 1} | \beta, j', m' \rangle . \end{aligned}$$

En faisant l'identification $(j_1, m_1) \leftrightarrow (j', m')$, $(j_2, m_2) \leftrightarrow (1, q)$ et

$$C_{j', m'; 1, q}^{j, m} \leftrightarrow \langle \alpha, j, m | \hat{V}_q | \beta, j', m' \rangle ,$$

on constate que les éléments de matrice recherchés satisfont les mêmes relations de récurrence (13.34) et (13.35) que les coefficients de Clebsch-Gordan $C_{j', m'; 1, q}^{j, m}$.

- (iii) Les relations de récurrence (13.34) et (13.35) définissent les coefficients de Clebsch-Gordan à un facteur multiplicatif près, qui est fixé par la condition de normalisation de états $|j_1, j_2; j, m\rangle$. On en déduit donc que les éléments de matrice recherchés sont proportionnels à ces coefficients de Clebsch-Gordan.
- (iv) Si $|j - j'| > 1$, les coefficients de Clebsch-Gordan $C_{j', m'; 1, q}^{j, m}$ sont nuls, quels que soient m, m' et q . Il en va de même pour les éléments de matrice de $\hat{V}_q$, comme on peut le montrer directement. Supposons par exemple que $j > j' + 1$. En utilisant la relation de récurrence de la question 3a, on en déduit d'abord que les éléments de matrice $\langle \alpha, j, j | V_q | \beta, j', m' \rangle$ sont nuls pour toutes valeurs de m' et q , comprises respectivement entre $-j'$ et j' , et entre -1 et 1 . En utilisant ensuite la relation démontrée en 3b, on en déduit que les éléments de matrice $\langle \alpha, j, j-1 | V_q | \beta, j', m' \rangle$ sont également tous nuls, et ainsi de suite.

Chapitre 14

1. Mesures de Bell.

- a. On peut trouver $(+\hbar/2, +\hbar/2)$ avec probabilité $|\alpha|^2$, $(+\hbar/2, -\hbar/2)$ avec probabilité $|\beta|^2$, etc.
- b. L'opérateur associé à l'occupation d'un état donné $|\Psi\rangle$ est le projecteur $P_\Psi = |\Psi\rangle\langle\Psi|$. Les valeurs propres de cet opérateur sont 0 et 1. On a :

$$\begin{aligned} \text{Etat } |\Psi_+\rangle \text{ occupé : probabilité } |\alpha + \beta|^2/2 \\ \text{Etat } |\Psi_-\rangle \text{ occupé : probabilité } |\alpha - \beta|^2/2 \\ \text{Etat } |\Phi_+\rangle \text{ occupé : probabilité } |\gamma + \delta|^2/2 \\ \text{Etat } |\Phi_-\rangle \text{ occupé : probabilité } |\gamma - \delta|^2/2 \end{aligned}$$

La base des états de Bell étant orthonormée, la somme de ces quatre probabilités vaut 1.

2. La téléportation quantique.

- a. L'état du système formé par les trois spins s'écrit :

$$|\Psi\rangle = \frac{\alpha}{\sqrt{2}}|+; +; -\rangle + \frac{\beta}{\sqrt{2}}|+; +; -\rangle - \frac{\alpha}{\sqrt{2}}|+; -; +\rangle - \frac{\beta}{\sqrt{2}}|+; -; +\rangle.$$

Cet état peut se décomposer sur la base de Bell pour le système des spins A et B , la base pour le spin C restant $|\pm\rangle$:

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \frac{1}{2}|\Psi_+\rangle \otimes (\alpha|-\rangle - \beta|+\rangle) + \frac{1}{2}|\Psi_-\rangle \otimes (\alpha|-\rangle + \beta|+\rangle) \\ &- \frac{1}{2}|\Phi_+\rangle \otimes (\alpha|+\rangle - \beta|-\rangle) - \frac{1}{2}|\Phi_-\rangle \otimes (\alpha|+\rangle + \beta|-\rangle) \end{aligned}$$

La probabilité de trouver la paire AB dans chacun des états de Bell est donc $(|\alpha|^2 + |\beta|^2)/4 = 1/4$.

- b. Après une mesure indiquant le résultat « la paire AB est dans l'état $|\Phi_-\rangle$ », l'état du spin C est $\alpha|+\rangle + \beta|-\rangle$.
- c. Pour téléporter l'état *a priori* inconnu $\alpha|+\rangle + \beta|-\rangle$ de la particule A vers la particule C , Alice ne doit pas chercher à mesurer cet état. Elle doit « simplement » effectuer une mesure de Bell sur la paire AB et communiquer le résultat à Bernard. Quand elle trouve que c'est l'état $|\Phi_-\rangle$ qui est occupé (dans 25% des cas), Bernard n'a rien à faire : l'état du spin C après mesure est égal à l'état du spin A avant mesure. Dans les autres cas, Bernard peut reconstruire l'état initial au moyen d'une transformation simple. Par exemple, si Alice trouve la paire AB dans l'état de Bell $|\Phi_+\rangle$, l'état du spin C est $\alpha|+\rangle - \beta|-\rangle$, qui peut se ramener à l'état initial $\alpha|+\rangle + \beta|-\rangle$ en effectuant une rotation d'un angle π autour de z .
- d. On ne peut pas utiliser ce principe pour transmettre d'information plus vite que par des voies classiques. Tant qu'Alice n'a pas indiqué à Bernard le résultat de sa mesure de Bell, Bernard ne dispose d'aucune information valable ; l'opérateur densité associé à son spin vaut simplement $(1/2)\hat{1}$. C'est uniquement quand il a pris connaissance du résultat d'Alice, et qu'il a rejeté ou reconstruit la fraction (75%) des expériences ne donnant pas $|\Phi_-\rangle$, qu'il peut tirer parti de cette « téléportation » de l'état quantique de la particule A .

Chapitre 15

1. La force de Lorentz en mécanique quantique .

- a. On vérifie que $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B}$.
- b. Les équations classiques du mouvement $m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{f}$ et $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}$ donnent $\ddot{\mathbf{r}} = (q/m)\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}$. La force de Lorentz ne travaille pas. L'énergie $E = mv^2/2$ est purement cinétique et c'est une constante du mouvement.

La vitesse longitudinale parallèle à $\mathbf{B}$ est constante. La vitesse transverse, perpendiculaire à $\mathbf{B}$, tourne autour de $\mathbf{B}$ avec la pulsation $\omega = -qB/m$. La trajectoire est une hélice d'axe z : le mouvement le long de z est uniforme et le mouvement dans le plan xy est circulaire.

c. On a $\hat{A}_x = -B\hat{y}/2$, $\hat{A}_y = B\hat{x}/2$, $\hat{A}_z = 0$. Par conséquent :

$$[\hat{p}_x, \hat{A}_x] = [\hat{p}_y, \hat{A}_y] = [\hat{p}_z, \hat{A}_z] = 0 \quad \Rightarrow \quad \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} .$$

Les relations de commutation entre les composantes de $\hat{\mathbf{u}}$ sont :

$$[\hat{u}_x, \hat{u}_y] = [\hat{p}_x - q\hat{A}_x, \hat{p}_y - q\hat{A}_y] = -q[\hat{p}_x, \hat{A}_y] - q[\hat{A}_x, \hat{p}_y] = i\hbar qB$$

et $[\hat{u}_x, \hat{u}_z] = [\hat{u}_y, \hat{u}_z] = 0$.

d. On a : $[\hat{B}, \hat{C}^2] = [\hat{B}, \hat{C}]\hat{C} + \hat{C}[\hat{B}, \hat{C}]$. Par conséquent :

$$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{H}] = \frac{i\hbar}{m}(\hat{\mathbf{p}} - q\hat{\mathbf{A}}) = \frac{i\hbar}{m}\hat{\mathbf{u}} \quad ,$$

et, en utilisant le théorème d'Ehrenfest :

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{r} \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle \psi | [\hat{\mathbf{r}}, \hat{H}] | \psi \rangle = \frac{\langle \mathbf{u} \rangle}{m} .$$

Par ailleurs, on calcule les commutateurs suivants :

$$[\hat{u}_x, \hat{H}] = \frac{1}{2m}[\hat{u}_x, \hat{u}_y^2] = i\hbar \frac{qB}{m}\hat{u}_y \quad [\hat{u}_y, \hat{H}] = \frac{1}{2m}[\hat{u}_y, \hat{u}_x^2] = -i\hbar \frac{qB}{m}\hat{u}_x ,$$

et $[\hat{u}_z, \hat{H}] = 0$. Autrement dit :

$$[\hat{\mathbf{u}}, \hat{H}] = i\frac{\hbar q}{m}\hat{\mathbf{u}} \times \mathbf{B} \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dt}\langle \mathbf{u} \rangle = \frac{q}{m}\langle \mathbf{u} \rangle \times \mathbf{B} .$$

On obtient finalement :

$$\frac{d^2}{dt^2}\langle \mathbf{r} \rangle = \frac{q}{m}\frac{d}{dt}\langle \mathbf{r} \rangle \times \mathbf{B} ,$$

ce qui est identique à l'équation du mouvement classique. Remarquons que l'on retrouve les équations classiques de manière exacte, et non de manière approchée, parce que l'hamiltonien est une fonction quadratique des variables dynamiques.

Posons $\hat{\mathbf{v}} = \hat{\mathbf{u}}/m$: cette observable $\hat{\mathbf{v}}$ correspond à l'opérateur vitesse. L'hamiltonien s'écrit en fonction de cette observable : $\hat{H} = m\hat{\mathbf{v}}^2/2$ ce qui est en effet l'énergie cinétique. Par conséquent, dans un champ magnétique, la quantité $m\hat{\mathbf{v}}$ ne coïncide pas avec le moment conjugué (ou impulsion) $\hat{\mathbf{p}}$. Ces deux quantités sont reliées par $m\hat{\mathbf{v}} = \hat{\mathbf{p}} - q\hat{\mathbf{A}}$, ce qui correspond à la relation classique (15.28).

- e. Les relations de commutation entre les composantes de $\hat{\mathbf{u}}$ montrent que dans un champ magnétique, les différentes composantes de la vitesse ne peuvent pas être connues simultanément avec une précision arbitrairement bonne. On peut définir simultanément la composante longitudinale et une des composantes transverses. Les deux composantes transverses satisfont la relation d'incertitude :

$$\Delta v_x \Delta v_y \geq \frac{\hbar}{2} \frac{|qB|}{m^2} .$$

2. Niveaux de Landau

- a. L'équation aux valeurs propres s'écrit :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial}{\partial y} - i \frac{qB}{\hbar} x \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z) = E_{\text{tot}} \Psi(x, y, z) .$$

- b. L'équation aux valeurs ci-dessus est séparable et il est immédiat de vérifier que les fonctions du type $\Psi(x, y, z) = e^{ik_z z} \psi(x, y)$ sont effectivement solutions de (15.36) avec la valeur propre $E = E_{\text{tot}} - \hbar^2 k_z^2 / 2m$. Comme pour le problème classique, le mouvement selon z est rectiligne uniforme.

- c. (i) La substitution $\psi(x, y) = e^{ik_y y} \chi(x)$ conduit à l'équation suivante sur $\chi(x)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \chi}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega_c^2 (x - x_c)^2 \chi = E \chi ,$$

où on a posé $x_c = \hbar k_y / (qB)$. Il s'agit de l'équation aux valeurs propres pour un oscillateur harmonique de fréquence $\omega_c / 2\pi$, centré en x_c .

- (ii) Les valeurs propres de l'énergie sont $E = (n + 1/2) \hbar \omega_c$, où n est un entier positif ou nul. Ces valeurs propres sont indépendantes de k_y .
- d. (i) Les conditions aux limites périodiques le long de l'axe y imposent $e^{ik_y L_y} = 1$, soit $k_y = 2\pi j / L_y$, où j est un entier *a priori* quelconque, positif ou négatif.
- (ii) Pour que la trajectoire soit localisée dans le rectangle souhaité, il faut que le centre de l'oscillateur correspondant au mouvement selon x soit entre 0 et L_x :

$$0 < x_c < L_x \quad \Rightarrow \quad 0 < j < j_{\text{max}} = \frac{qB L_x L_y}{2\pi \hbar} .$$

Comme l'extension de la fonction d'onde selon l'axe x est de l'ordre de quelques a_0 pour les premiers niveaux de Landau, l'hypothèse $a_0 \ll L_x$ entraîne que la particule est alors localisée presque certainement dans le rectangle $L_x \times L_y$.

- (iii) Le nombre d'états indépendants correspondant à un niveau de Landau donné est $j_{\max} = \Phi/\Phi_0$, où on a posé $\Phi = BL_xL_y$ et $\Phi_0 = 2\pi\hbar/q$. C'est la dégénérescence d'un niveau de Landau donné. Les fonctions $\psi_n(x, y) = e^{ik_y y} \chi_n(x)$ constituent une base propre pour ce niveau. Une autre base possible est obtenue en échangeant les rôles de x et y , grâce au choix de jauge $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -By\mathbf{u}_x$. Un troisième choix de jauge possible, la jauge symétrique, est étudié dans l'exercice qui suit ; il conduit à une autre base de fonctions propres pour chacun de ces niveaux de Landau.

3. Le niveau de Landau fondamental

- a. L'équation aux valeurs propres pour le mouvement dans le plan xy s'écrit pour le choix de jauge de l'énoncé :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - \frac{\omega_c}{2} \hat{L}_z + \frac{1}{8} m \omega_c^2 (x^2 + y^2) \right) \Psi(x, y) = E \Psi(x, y).$$

- b. Introduisons les coordonnées polaires ρ, θ dans le plan xy . Les fonctions $\psi_\ell(x, y) = (x + iy)^\ell e^{-(x^2+y^2)/(2a_0^2)} = \rho^\ell e^{i\ell\theta} e^{-\rho^2/(2a_0^2)}$ sont états propres de $\hat{L}_z = -i\hbar \partial/\partial\theta$ avec la valeur propre $\ell\hbar$. En reportant ce résultat dans l'équation aux valeurs propres ci-dessus, on arrive après un calcul un peu long, mais sans difficulté, au résultat recherché.
- c. Il faut que la fonction d'onde $\psi_\ell(x, y)$ soit essentiellement localisée à l'intérieur du disque de rayon R pour cet état soit pertinent. Or la distribution de probabilité $|\psi_\ell(x, y)|^2 \propto \rho^{2\ell} e^{-\rho^2/a_0^2}$ est maximale à une distance $\ell^{1/2} a_0$ de l'origine, et elle a une largeur $\ell^{1/4} a_0$ (pour $\ell \gg 1$). Les nombres quantiques ℓ doivent donc être compris entre 0 et $\ell_{\max} = R^2/a_0^2$, qui peut encore s'écrire $\ell_{\max} = \Phi/\Phi_0$, où $\Phi_0 = 2\pi\hbar/q$ et où $\Phi = \pi R^2 B$ représente le flux du champ au travers de la surface accessible à la particule. On retrouve bien la dégénérescence obtenue à l'exercice précédent.

4. L'effet Bohm–Aharonov.

- a. Notons D la distance OBC et D' la distance $OB'C$, pour une trajectoire rectiligne entre O et B (ou B'), puis entre B (ou B') et C . Pour un potentiel vecteur nul, l'action classique le long de ces deux trajectoires, parcourues à vitesse constante $D/\Delta t$ ou $D'/\Delta t$, s'écrit :

$$S_0 = \frac{mD^2}{2\Delta t} \quad S'_0 = \frac{mD'^2}{2\Delta t},$$

avec $\Delta t = t_2 - t_1$. Pour un point C situé à une distance x du centre de l'écran O' , on trouve $D^2 - D'^2 \simeq 2D_0ax/L$, où D_0 désigne la distance $OBO' = OB'O'$, a la distance entre les trous, et L la distance entre le plan des trous d'Young et l'écran détecteur (on a supposé $x \ll L$). La quantité $D_0/\Delta t$ représente la vitesse moyenne v des particules détectées

dans cette expérience, et on pose $\lambda = h/(mv)$. En appliquant la prescription de l'énoncé, on trouve ainsi :

$$|A(C)|^2 \propto \left| e^{iS_0/\hbar} + e^{iS'_0/\hbar} \right|^2 \propto 1 + \cos((S_0 - S'_0)/\hbar) = 1 + \cos(2\pi x/x_i) ,$$

ce qui correspond au signal habituel d'interférences avec des trous d'Young, avec l'interfrange $x_i = \lambda L/a$.

- b. Le passage d'un courant dans le solénoïde modifie l'action classique par l'intermédiaire du terme $q\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})$ qui apparaît dans le lagrangien (15.27). Les trajectoires classiques ne sont pas modifiées puisque aucune force n'agit sur la particule. On a alors :

$$S = S_0 + \int_{OBC} q \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) dt \quad S' = S'_0 + \int_{OB'C} q \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) dt$$

et l'intensité détectée en un point C de l'écran s'écrit :

$$|A(C)|^2 \propto 1 + \cos((S_0 - S'_0)/\hbar + \Phi)$$

où le déphasage Φ vaut :

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{q}{\hbar} \left(\int_{OBC} \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) dt - \int_{OB'C} \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) dt \right) \\ &= \frac{q}{\hbar} \left(\int_{OBC} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} - \int_{OB'C} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \right) = \frac{q}{\hbar} \oint \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} . \end{aligned}$$

La dernière intégrale est prise sur le contour fermé $OBCB'O$. La valeur de cette intégrale ne dépend pas de la position du point C : elle est égale au flux du champ magnétique à travers ce contour, c'est à dire $\pi r^2 B_0$, où r est le rayon du solénoïde et B_0 le champ magnétique à l'intérieur de ce solénoïde. Le passage d'un courant crée donc un décalage global du système de franges, correspondant au changement de phase $\Phi = \pi r^2 B_0 q / \hbar$.

Chapitre 16

1. Particules identiques traversant une lame séparatrice.

- a. Le paquet d'ondes final doit être normalisé, ce qui impose $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Par ailleurs, puisque les deux états initiaux $\phi_1(\mathbf{r})$ et $\phi_2(\mathbf{r})$ sont orthogonaux, les deux états finaux $(\phi_3(\mathbf{r}) + \phi_4(\mathbf{r})) / \sqrt{2}$ et $\alpha\phi_3(\mathbf{r}) + \beta\phi_4(\mathbf{r})$ sont également orthogonaux, ce qui impose $\alpha + \beta = 0$. On prendra dans ce qui suit $\alpha = -\beta = 1/\sqrt{2}$.
- b. L'état initial pour deux fermions s'écrit :

$$|\Psi(t_i)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1 : \phi_1 ; 2 : \phi_2\rangle - |1 : \phi_2 ; 2 : \phi_1\rangle) .$$

En négligeant toute interaction entre les fermions lors de la traversée de la lame, l'état final est obtenu par linéarité :

$$\begin{aligned} |\Psi(t_f)\rangle &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (|1 : \phi_3\rangle + |1 : \phi_4\rangle) \otimes (|2 : \phi_3\rangle - |2 : \phi_4\rangle) \\ &- \frac{1}{2\sqrt{2}} (|1 : \phi_3\rangle - |1 : \phi_4\rangle) \otimes (|2 : \phi_3\rangle + |2 : \phi_4\rangle) , \end{aligned}$$

soit en développant :

$$|\Psi(t_f)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1 : \phi_4 ; 2 : \phi_3\rangle - |1 : \phi_3 ; 2 : \phi_4\rangle) .$$

Les deux fermions ne sortent jamais du même côté de la lame, ce qui est normal compte tenu du principe d'exclusion.

c. L'état initial pour deux bosons s'écrit :

$$|\Psi(t_i)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1 : \phi_1 ; 2 : \phi_2\rangle + |1 : \phi_2 ; 2 : \phi_1\rangle) ,$$

et l'état final s'en déduit par linéarité :

$$\begin{aligned} |\Psi(t_f)\rangle &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (|1 : \phi_3\rangle + |1 : \phi_4\rangle) \otimes (|2 : \phi_3\rangle - |2 : \phi_4\rangle) \\ &+ \frac{1}{2\sqrt{2}} (|1 : \phi_3\rangle - |1 : \phi_4\rangle) \otimes (|2 : \phi_3\rangle + |2 : \phi_4\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1 : \phi_3 ; 2 : \phi_3\rangle - |1 : \phi_4 ; 2 : \phi_4\rangle) . \end{aligned}$$

Les deux bosons sont donc toujours détectés du même côté de la lame. Ce résultat *a priori* surprenant résulte de l'interférence destructive entre les deux chemins

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1 \rightarrow \phi_3 \\ \phi_2 \rightarrow \phi_4 \end{array} \right. \quad \text{et} \quad \left\{ \begin{array}{l} \phi_1 \rightarrow \phi_4 \\ \phi_2 \rightarrow \phi_3 \end{array} \right. ,$$

qui conduiraient tous deux à l'état final $(|1 : \phi_3 ; 2 : \phi_4\rangle + |1 : \phi_4 ; 2 : \phi_3\rangle)/\sqrt{2}$, comportant un boson dans chaque voie.

2. Condensation de Bose–Einstein dans un piège harmonique.

- La population de chaque niveau d'énergie E doit être positive, en particulier celle du niveau fondamental d'énergie E_0 . On en déduit $\mu < E_0 = (3/2) \hbar\omega$.
- Le nombre de particules en dehors du niveau fondamental est :

$$N' = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g_n}{e^{(E_n - \mu)/k_B T} - 1} .$$

Comme μ est inférieur à E_0 , on en déduit :

$$N' < \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g_n}{e^{(E_n - E_0)/k_B T} - 1} = F(\xi) ,$$

où ξ et $F(\xi)$ sont définis dans l'énoncé.

- c. Pour $\xi \ll 1$, en remplaçant la somme définissant $F(\xi)$ par une intégrale, on trouve :

$$F(\xi) = \frac{1}{2\xi^3} \int_0^{\infty} \frac{(x + \xi)(x + 2\xi)}{e^x - 1} dx .$$

A l'ordre le plus bas en ξ , on peut remplacer le numérateur de l'intégrand par x^2 . Par ailleurs, en utilisant l'identité :

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = e^{-x} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}$$

ainsi que l'intégrale $\int_0^{\infty} x^2 e^{-nx} dx = 2n^{-3}$, on arrive au résultat annoncé pour $N'_{\max}$.

- d. A température donnée, pour une faible valeur de N , on trouve que les bosons se répartissent sur les différents niveaux d'énergie selon une loi proche de la loi de Boltzmann. Quand N augmente et devient de l'ordre de $N'_{\max}$, la distribution diffère sensiblement de la loi de Boltzmann. Quand N dépasse $N'_{\max}$, la population des niveaux atomiques excités ($n > 0$) est saturée à sa valeur maximale $N'_{\max}$, et les $N - N'_{\max}$ atomes restants s'accumulent sur le niveau fondamental $n = 0$: c'est le phénomène de condensation de Bose-Einstein. Il se produit à une température de $0,45 \mu\text{K}$ pour l'exemple de l'énoncé.

3. Fermions dans un puits carré.

- a. Les niveaux d'énergie pour l'hamiltonien à une particule sont $E_n = n^2 E_1$ avec $E_1 = \pi^2 \hbar^2 / (2mL^2)$. Les quatre niveaux les plus bas correspondent donc :
- à l'état $|1+, 1-\rangle$, d'énergie $2 E_1$,
 - aux quatre états $|1\pm, 2\pm\rangle$, d'énergie $5 E_1$,
 - à l'état $|2+, 2-\rangle$, d'énergie $8 E_1$,
 - aux quatre états $|1\pm, 3\pm\rangle$, d'énergie $10 E_1$.
- b. Il faut diagonaliser la restriction du potentiel à chacun des sous-espaces propres trouvés ci-dessus. Dans les sous-espaces non dégénérés, il suffit de calculer l'élément de matrice $V_1 = \langle \alpha+, \alpha- | \hat{V} | \alpha+, \alpha- \rangle$, et on trouve après un calcul sans difficulté $V_1 = 3g/(2L)$. Chaque niveau $|\alpha+, \alpha-\rangle$ est donc déplacé de cette quantité.

Le cas des sous-espaces propres $\mathcal{E}_{\alpha,\beta}$ de dimension 4, engendrés par les vecteurs $|\alpha\pm, \beta\pm\rangle$ avec $\alpha \neq \beta$, est plus délicat. Le fait que $\hat{V}$ ne porte

pas sur les variable de spin permet de simplifier le problème. La diagonalisation de $\hat{V}$ à l'intérieur de $\mathcal{E}_{\alpha,\beta}$ peut se ramener à trois problèmes aux valeurs propres distincts :

- Le sous-espace de dimension 1 engendré par $|\alpha+, \beta+\rangle$ n'est pas couplé aux autres vecteurs de $\mathcal{E}_{\alpha,\beta}$. Un calcul simple donne :

$$\langle \alpha+, \beta+ | \hat{V} | \alpha+, \beta+ \rangle = 0 .$$

Ce niveau d'énergie n'est donc pas déplacé par $\hat{V}$.

- Il en va de même pour le sous-espace engendré par $|\alpha-, \beta-\rangle$.
- La restriction de $\hat{V}$ au sous-espace de dimension 2 engendré par $|\alpha+, \beta-\rangle$ et $|\alpha-, \beta+\rangle$ s'écrit :

$$\frac{g}{L} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} ,$$

dont les valeurs propres sont $2g/L$ et 0 .

Finalement, les niveaux d'énergie issus des sous-espaces propres de dimension 4 sont clivés en deux sous-niveaux, l'un de dimension 3 n'étant pas déplacé par $\hat{V}$, et l'autre de dimension 1 étant déplacé de $2g/L$.

4. Inégalités de Heisenberg–Pauli.

- a. On note k le nombre quantique du niveau de Fermi. On a alors :

$$N = \sum_{n=1}^k (2s+1)n^2 \quad E_0 = - \sum_{n=1}^k (2s+1)n^2 \frac{E_I}{n^2}$$

soit, en remplaçant la somme sur n par une intégrale (pour N grand) :

$$N \simeq (2s+1) \frac{k^3}{3} \quad E_0 \simeq -(2s+1) E_I k .$$

- b. L'élimination de k entre N et E_0 donne le résultat annoncé.
- c. Quel que soit l'état $|\Psi\rangle$ du système, on a $E_0 \leq \Psi | \hat{H} | \Psi$. Cette inégalité conduit à un trinôme en e^2 qui doit être toujours positif. Son discriminant est donc négatif ou nul, ce qui donne l'inégalité recherchée.

Chapitre 17

1. Excitation d'un atome en raie large.

- a. Le vecteur d'état d'un atome à l'instant t s'écrit $\alpha(t) |a\rangle + \beta(t) e^{-i\omega_0 t} |b\rangle$. Les équations d'évolution de α et β sont :

$$\begin{aligned} \dot{\alpha} &= -i\Omega_1 f(t) \cos(\omega t) e^{-i\omega_0 t} \beta(t) \simeq -i \frac{\Omega_1}{2} f(t) e^{i\delta t} \beta(t) \\ \dot{\beta} &= -i\Omega_1 f(t) \cos(\omega t) e^{i\omega_0 t} \alpha(t) \simeq -i \frac{\Omega_1}{2} f(t) e^{-i\delta t} \alpha(t) , \end{aligned}$$

où l'on a négligé les termes non résonnants et posé $\delta = \omega - \omega_0$. A l'instant initial, on a $\alpha(0) = 1$, $\beta(0) = 0$. La solution perturbative de la seconde équation donne alors :

$$\beta(\tau) = -i \frac{\Omega_1}{2} \int_{-\tau}^{\tau} f(t) e^{-i\delta t} dt .$$

Les bornes de cette intégrale peuvent être étendues à $\pm\infty$ puisque $f(t)$ est nulle en dehors de l'intervalle $[-\tau, \tau]$ et on trouve :

$$n_b = n |\beta(\tau)|^2 = n \frac{\pi}{2} \Omega_1^2 |g(-\delta)|^2 .$$

b. Une généralisation directe de la procédure précédente conduit à :

$$n_b = n \frac{\pi}{2} \Omega_1^2 |g(-\delta)|^2 \left| \sum_{p=1}^{\ell} e^{i\omega_0 t_p} \right|^2 .$$

c. Calculons la moyenne statistique de $\left| \sum_{p=1}^{\ell} e^{i\omega_0 t_p} \right|^2$:

$$\left| \sum_{p=1}^{\ell} e^{i\omega_0 t_p} \right|^2 = \sum_{p=1}^{\ell} \sum_{p'=1}^{\ell} e^{i\omega_0 (t_p - t_{p'})} .$$

Les différents instants t_p étant non corrélés, la moyenne statistique de $e^{i\omega_0 (t_p - t_{p'})}$ est nulle sauf si $p = p'$, auquel cas ce terme vaut 1. Il y a donc $\ell \sim \gamma T$ termes non nuls dans cette somme et on trouve :

$$\bar{n}_b(T) = n \frac{\pi}{2} \Omega_1^2 |g(-\delta)|^2 \gamma T .$$

Le nombre moyen d'atomes dans l'état b croît donc linéairement avec le temps, et on peut définir un taux de transition de a vers b :

$$\Gamma_{a \rightarrow b} = \frac{\pi}{2} \Omega_1^2 |g(-\delta)|^2 \gamma .$$

d. L'énergie contenue dans un train d'ondes est $(\epsilon_0 c / 2) E_0^2 \int f^2(t) dt$, et le flux moyen d'énergie est donc :

$$\Phi = \frac{\epsilon_0 c}{2} E_0^2 \gamma \int f^2(t) dt = \frac{\epsilon_0 c}{2} E_0^2 \gamma \int |g(\Omega)|^2 d\Omega = \int w(\omega + \Omega) d\Omega ,$$

où l'on a utilisé l'égalité de Parseval-Plancherel. La quantité $w(\omega)$ est la densité spectrale d'énergie, et elle est reliée à $\Gamma_{a \rightarrow b}$ par la relation :

$$\Gamma_{a \rightarrow b} = \frac{\pi d^2}{\hbar^2 \epsilon_0 c^3} w(\omega_0) .$$

- e. Le raisonnement qui précède se transpose sans modification au cas où les atomes sont initialement dans l'état b , et on peut ainsi définir un taux de transition de b vers a : $\Gamma_{b \rightarrow a} = \Gamma_{a \rightarrow b}$.
- f. Pour cette excitation incohérente, l'évolution des nombres d'atomes n_a et n_b s'obtient en additionnant simplement les taux de transition trouvés plus haut (ce point se démontre rigoureusement en utilisant le formalisme de l'opérateur densité, appendice D) :

$$\dot{n}_a = -\Gamma_{a \rightarrow b}n_a + \Gamma_{b \rightarrow a}n_b \quad \dot{n}_b = \Gamma_{a \rightarrow b}n_a - \Gamma_{b \rightarrow a}n_b ,$$

dont l'état stationnaire est simplement $n_a = n_b = n/2$ puisque $\Gamma_{b \rightarrow a} = \Gamma_{a \rightarrow b}$.

2. Atomes en équilibre avec le rayonnement du corps noir. Dans le cadre du modèle précédent, on prédit que les nombres d'atomes n_a et n_b sont égaux, alors que la cohérence de la physique statistique impose le résultat $n_b/n_a = \exp(-\hbar\omega_0/k_B T)$. On sait en effet qu'un système (ici l'assemblée atomique) en interaction avec un thermostat à température T (le rayonnement du corps noir) doit atteindre l'état d'équilibre thermodynamique caractérisé par cette même température T .

L'hypothèse d'Einstein consiste à ajouter un deuxième processus de décroissance du niveau b vers le niveau a , ce qui va créer cette dissymétrie entre les populations des deux niveaux. Supposons que ce processus soit caractérisé par le taux $\Gamma'_{b \rightarrow a}$. Les équations d'évolution de n_a et n_b sont alors :

$$\dot{n}_a = -\Gamma_{a \rightarrow b}n_a + (\Gamma_{b \rightarrow a} + \Gamma'_{b \rightarrow a})n_b \quad \dot{n}_b = \Gamma_{a \rightarrow b}n_a - (\Gamma_{b \rightarrow a} + \Gamma'_{b \rightarrow a})n_b ,$$

et l'état d'équilibre est :

$$\frac{n_b}{n_a} = \frac{\Gamma_{a \rightarrow b}}{\Gamma_{b \rightarrow a} + \Gamma'_{b \rightarrow a}} \quad \text{avec} \quad \Gamma_{a \rightarrow b} = \Gamma_{b \rightarrow a} .$$

Imposons maintenant à ce rapport la valeur $\exp(-\hbar\omega_0/k_B T)$. On en déduit l'expression de $\Gamma'_{b \rightarrow a}$:

$$\Gamma'_{b \rightarrow a} = \Gamma_{b \rightarrow a} \left(e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1 \right) .$$

Nous avons établi dans l'exercice précédent la relation entre $\Gamma_{b \rightarrow a}$ et la densité spectrale d'énergie $w(\omega)$. Pour le cas du corps noir, cette relation entraîne :

$$\Gamma'_{b \rightarrow a} = \frac{\pi d^2}{\hbar^2 \epsilon_0 c^3} w(\omega_0) \left(e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1 \right) = \mu \frac{\pi d^2}{\hbar^2 \epsilon_0 c^3} .$$

Le taux $\Gamma'_{b \rightarrow a}$ est indépendant de la température, et donc de l'état du champ. Il correspond au phénomène d'émission spontanée, étudié qualitativement dans ce chapitre 17, § 3. Le raisonnement d'Einstein rend compte de deux caractéristiques importantes du taux d'émission spontanée : il est proportionnel au carré du dipôle moyen d de la transition considérée, et il varie comme le cube de la pulsation de Bohr ω_0 de cette transition (cf. équation (17.24)).

3. Méthode des franges de Ramsey. Ecrivons le vecteur d'état du spin du neutron sous la forme $\gamma_+(t) e^{-i\omega_0 t/2} |+\rangle + \gamma_-(t) e^{i\omega_0 t/2} |-\rangle$. A l'intérieur des cavités, l'évolution des coefficients $\gamma_{\pm}$ est donnée par :

$$i\dot{\gamma}_+ = \frac{\omega_1}{2} e^{i(\omega_0 - \omega)t} \gamma_-(t) \quad i\dot{\gamma}_- = \frac{\omega_1}{2} e^{i(\omega - \omega_0)t} \gamma_+(t) .$$

A l'entrée de la première cavité, on a $\gamma_+(0) = 1$ et $\gamma_-(0) = 0$. En sortie de la première cavité, à l'instant $t_1 = L/v$, $\gamma_-(t_1)$ est donné au premier ordre en B_1 par :

$$\gamma_-(t_1) = \frac{\omega_1}{2(\omega - \omega_0)} \left(1 - e^{i(\omega - \omega_0)t_1} \right) .$$

Le coefficient γ_- n'évolue plus jusqu'à ce que le neutron pénètre dans la seconde cavité, à l'instant $T = D/v$. L'équation d'évolution de γ_- s'intègre de la même façon pour le passage dans cette seconde cavité et on obtient finalement :

$$\gamma_-(T + t_1) = \frac{\omega_1}{2(\omega - \omega_0)} \left(1 - e^{i(\omega - \omega_0)t_1} \right) \left(1 + e^{i(\omega - \omega_0)T} \right) ,$$

d'où on déduit la probabilité de basculement du spin du neutron :

$$P_{+ \rightarrow -} = \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2} \sin^2((\omega - \omega_0)t_1/2) \cos^2((\omega - \omega_0)T/2) .$$

Quand on varie ω autour de la fréquence de résonance ω_0 , on obtient une résonance de largeur $\sim \pi/T$, beaucoup plus étroite que la largeur qu'on obtiendrait avec une seule cavité ($\sim \pi/t_1$). Ce dispositif, qui permet de « pointer » la fréquence de résonance ω_0 de manière très fine, est couramment utilisé en métrologie et en spectroscopie de haute résolution.

4. Amortissement d'un oscillateur quantique.

a. On trouve :

$$\frac{d\hat{a}}{dt} = -i\omega\hat{a} - \sum_{\lambda} \frac{ig_{\lambda}}{\hbar} \hat{b}_{\lambda} \quad \frac{d\hat{b}_{\lambda}}{dt} = -i\omega_{\lambda}\hat{b}_{\lambda} - \frac{ig_{\lambda}}{\hbar} \hat{a} .$$

b. L'équation pour $\hat{b}_{\lambda}$ s'intègre en :

$$\hat{b}_{\lambda}(t) = \hat{b}_{\lambda}(0) e^{-i\omega_{\lambda}t} - \frac{ig_{\lambda}}{\hbar} \int_0^t e^{-i\omega_{\lambda}(t-t')} \hat{a}_{\lambda}(t') dt' .$$

En reportant dans l'équation d'évolution de $\hat{a}$, on obtient :

$$\frac{d\hat{a}}{dt} = -i\omega\hat{a} - e^{-i\omega t} \int_0^t \mathcal{N}(t'') e^{i\omega(t-t'')} \hat{a}(t-t'') dt'' + \hat{F}(t)$$

avec $\hat{F}(t) = -i \sum_{\lambda} g_{\lambda} \hat{b}_{\lambda}(0) e^{-i\omega_{\lambda}t}$.

- c. Si le bain d'oscillateurs est initialement dans son état fondamental, le terme $F(t)$ joue le rôle d'une « force » fluctuante de valeur moyenne nulle, comme la force de Langevin dans la théorie du mouvement brownien. En utilisant le fait que les temps t'' qui contribuent à l'intégrale sont voisins de 0 et que la quantité $\langle e^{i\omega(t-t'')} \hat{a}(t-t'') \rangle$ évolue peu sur cette échelle de temps, on en déduit l'équation approchée pour $\langle \hat{a} \rangle$ et $\langle \hat{a}^\dagger \rangle$:

$$\frac{d\langle \hat{a} \rangle}{dt} = - \left(i(\omega + \delta\omega) + \frac{1}{2\tau} \right) \langle \hat{a} \rangle \quad \frac{d\langle \hat{a}^\dagger \rangle}{dt} = \left(i(\omega + \delta\omega) - \frac{1}{2\tau} \right) \langle \hat{a}^\dagger \rangle ,$$

où l'on a posé comme en (17.41) :

$$\int_0^\infty \mathcal{N}(t'') dt'' = i\delta\omega + \frac{1}{2\tau} .$$

On en déduit que la position de l'oscillateur s'amortit avec une constante de temps de l'ordre de τ , quel que soit son état initial.

Ce modèle, et sa généralisation à des systèmes non harmoniques, est très fréquemment utilisé pour l'étude de la dissipation en mécanique quantique (voir par exemple R.P. Feynman and F. L. Vernon, *Ann. Phys.* **24**, 118 (1963) ; A.O. Caldeira and A. J. Leggett, *Ann. Phys.* **149**, 374 (1983)).

Chapitre 18

1. Longueur de diffusion pour un potentiel de sphère dure.

- a. Résolvons l'équation (18.53) pour le potentiel carré de l'énoncé. Compte tenu de la condition aux limites $u(0) = 0$, la solution entre 0 et b s'écrit $u(r) = C' \sinh(Kr)$ où l'on a posé $K = \sqrt{2mV_0}/\hbar$. Pour $r > b$, on cherche une solution sous la forme $u(r) = C(r - a_s)$, comme indiqué en § 5.2. Le raccordement en $r = b$ donne :

$$a_s = b - \frac{\tanh Kb}{K} .$$

La longueur de diffusion est toujours positive et inférieure à b . Si V_0 est petit, plus précisément si $Kb \ll 1$, on a $\tanh(Kb) \simeq Kb - (Kb)^3/3$, et la longueur de diffusion a_s devient $a_s = K^2 b^3/3$. Ce résultat coïncide avec la prédiction (18.52) faite à l'approximation de Born :

$$Kb \ll 1 \quad \Rightarrow \quad a_s = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{4\pi}{3} V_0 b^3 = \frac{K^2 b^3}{3} .$$

- b. La longueur de diffusion est une fonction croissante de V_0 . Quand V_0 tend vers l'infini, a_s tend vers b . Dans le cas limite d'un potentiel de sphère dure, la longueur de diffusion est égale au rayon de la sphère. La section efficace de collision vaut alors $4\pi b^2$.

- c. Si on fait tendre V_0 vers $+\infty$ et b vers 0 tout en gardant constant le produit $V_0 b^3$, on sort forcément du domaine de validité de l'approximation de Born puisque Kb tend vers l'infini. Il faut donc utiliser le résultat exact qui donne $a_s \rightarrow 0$: il n'y a pas de diffusion pour un potentiel en $\delta(\mathbf{r})$, contrairement à ce que laisserait penser l'approximation de Born.

2. Longueur de diffusion pour un puits carré.

- a. La formalisme mathématique développé à l'exercice précédent reste valable, même si les conclusions sont très différentes. On trouve :

$$a_s = b - \frac{\tan Kb}{K} ,$$

avec maintenant $K = \sqrt{2m|V_0|}/\hbar$. La longueur de diffusion présente une succession de résonances pour $Kb = \pi/2 + n\pi$ (n entier), pour lesquelles elle devient infinie. Chacune de ces résonances correspond à l'apparition d'un nouvel état lié dans le puits de potentiel ; on pourra le vérifier directement en reprenant le raisonnement du chapitre 4, § 3.2, en se limitant aux états propres tels que $\psi(0) = 0$ (correspondant à la condition aux limites $u(0) = 0$). Ces pics obtenus pour a_s et pour la section efficace totale $\sigma = 4\pi a_s^2$ sont appelées *résonances à énergie nulle*. Ils correspondent à la limite d'un état lié d'énergie nulle. Un tel état a une fonction d'onde d'extension infinie (limite de $e^{-\kappa r}$ quand $\kappa = \sqrt{2m|E|}/\hbar \rightarrow 0$). Autrement dit, bien que le potentiel soit de portée rigoureusement finie, la profondeur peut être telle que, par interférences constructives, son effet se fasse sentir à très grande distance. En pratique, cela se traduit par l'observation de longueurs de diffusion anormalement grandes, négatives si $Kb = \pi/2 - \epsilon$ (modulo π) ou positives si $Kb = \pi/2 + \epsilon$ (toujours modulo π).

On trouve aussi ces résonances à énergie nulle pour des potentiels¹ autres que le potentiel carré considéré ici ; lorsqu'on étudie la variation de a_s en fonction d'un paramètre définissant le potentiel (profondeur, taille, etc.), ces résonances se produisent toujours pour une valeur du paramètre autorisant l'apparition d'un nouvel état lié dans le potentiel (théorème de Levinson²).

- b. Pour V_0 suffisamment petit ($Kb \ll 1$), on retrouve le résultat de l'approximation de Born :

$$Kb \ll 1 \quad \Rightarrow \quad a_s = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{4\pi}{3} V_0 b^3 = -\frac{K^2 b^3}{3} \quad (a_s < 0) .$$

Pour un potentiel purement attractif et à l'approximation de Born, on voit que la longueur de diffusion est négative. Ceci n'est plus vrai en

¹On trouve ainsi une « résonance à énergie nulle » quand on étudie la collision entre atomes de césium ultra-froids (M. Arndt et al, Phys. Rev. Lett. **79**, 625 (1997)).

²N. Levinson, Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd. **25**, 9 (1949).

dehors du domaine de validité de l'approximation de Born (pour $Kb = \pi$, le résultat exact donne $a_s = b > 0$). Remarquons que le critère de validité de l'approximation de Born ($Kb \ll 1$) entraîne qu'il ne peut pas y avoir d'état lié dans le puits de potentiel.

3. Le pseudo-potentiel.

- a. Calculons l'action de $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + \hat{V}$ sur la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$. En ce qui concerne l'onde plane $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, le calcul est très simple et on trouve :

$$\hat{H} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + g \delta(\mathbf{r}) ,$$

où on a utilisé le fait que $\delta(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}) f(0)$ si $f(\mathbf{r})$ est une fonction régulière de $\mathbf{r}$. L'action de $\hat{H}$ sur l'onde sphérique e^{ikr}/r est un peu plus délicate car l'expression (10.22) de l'opérateur laplacien n'est valable que pour des fonctions régulières à l'origine. Le plus simple est d'écrire :

$$\frac{e^{ikr}}{r} = \frac{1}{r} + \frac{e^{ikr} - 1}{r} .$$

On sait que $\Delta(1/r) = -4\pi \delta(\mathbf{r})$ (cf. eq. (B.14) dans l'appendice B) ; par ailleurs, la fonction $(e^{ikr} - 1)/r$ est régulière en $r = 0$ et on peut lui appliquer (10.22), l'action de $\hat{L}^2$ étant simple dans ce cas particulier puisqu'il s'agit d'une fonction isotrope de moment cinétique nul. Après simplifications, on arrive ainsi à :

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi(\mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}) \frac{1}{1 + ika} \left(g - \frac{2\pi\hbar^2 a}{m} \right) .$$

Pour chaque vecteur d'onde $\mathbf{k}$, on peut donc trouver une fonction propre de l'hamiltonien $\hat{H}$ de valeur propre $\hbar^2 k^2/(2m)$ de la forme (18.50) à condition de poser $a = mg/(2\pi\hbar^2)$.

- b. La limite $k \rightarrow 0$ est immédiate et donne $a_s = a = mg/(2\pi\hbar^2)$.
c. La diffusion est toujours isotrope puisque l'amplitude de diffusion $f(k) = -a/(1 + ika)$ est indépendante des angles θ et φ .
d. La section efficace totale vaut $\sigma = 4\pi a^2/(1 + k^2 a^2)$. Elle tend vers $4\pi a^2$ à basse énergie ($ka \ll 1$) et varie comme $4\pi/k^2$ à haute énergie.

Appendice A

1. Distribution d'impacts. Un passage en coordonnées polaires donne :

$$f(\rho) = \frac{1}{\sigma^2} \rho e^{-\rho^2/2\sigma^2} \quad (\rho \geq 0) .$$

On vérifiera que $\int_0^{+\infty} f(\rho) d\rho = 1$.

2. Le jeu est-il équitable ? La probabilité que le 6 ne sorte pas est $(\frac{5}{6})^3$; pour qu'il sorte une fois, $3 \times (\frac{5}{6})^2 \times (\frac{1}{6})$; deux fois, $3 \times (\frac{5}{6}) \times (\frac{1}{6})^2$; trois fois, $(\frac{1}{6})^3$. Les gains respectifs sont $-1, 1, 2, 5$, l'espérance de gain est donc :

$$\frac{1}{6^3} (-5^3 + 3 \times 5^2 + 2 \times 3 \times 5 + 5) = -\frac{15}{216}.$$

Ne jouez pas ! Pour rendre le jeu honnête, le troisième gain devrait être 20 F !

3. Distribution spatiale des molécules d'un gaz. Nous partons de l'alternative simple : une molécule est en v ($p = v/V$) ou n'y est pas ($q = 1 - v/V$). La probabilité de k molécules dans v est donc :

$$P_N(k) = \binom{N}{k} \left(\frac{v}{V}\right)^k \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-k}.$$

La valeur moyenne sera $\langle k \rangle = Np = Nv/V$, l'écart quadratique $\sigma = \sqrt{Npq} \sim \sqrt{Nv/V} = \sqrt{\langle k \rangle}$. Dans notre exemple numérique, $\langle k \rangle \sim 3 \cdot 10^{16}$, donc $\sigma \sim 1,7 \cdot 10^8$. L'écart relatif $\sigma/\langle k \rangle$ est très faible $\sim 10^{-8}$. La probabilité de trouver un nombre de molécules en dehors de l'intervalle $\langle k \rangle \pm 2\sigma$ sera de 5 % (loi de Gauss).

Appendice B

1. Laplacien à trois dimensions. On note que pour $r \neq 0$, alors $\Delta(1/r) = 0$. En intégrant par parties, on trouve pour tout φ de S :

$$\begin{aligned} \int \Delta \left(\frac{1}{r} \right) \varphi(\mathbf{r}) d^3r &= - \int \nabla \left(\frac{1}{r} \right) \cdot \nabla \varphi(\mathbf{r}) r^2 dr d^2\Omega \\ &= + \int d^2\Omega \int_0^\infty \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \varphi(\mathbf{r}) \right) r^2 dr \\ &= - \int d^2\Omega \varphi(0) = -4\pi \varphi(0), \end{aligned}$$

ce qui prouve la relation très utile $\Delta(1/r) = -4\pi\delta(\mathbf{r})$.

2. Transformation de Fourier et conjugaison complexe. La transformée de Fourier de $f^*(k)$ est $g^*(-x)$. Si $f(k)$ est réelle, on en déduit que $g^*(-x) = g(x)$. Si $f(k)$ est paire, on trouve que $g(x)$ est également paire. On arrive donc finalement à :

$$f(k) \text{ réelle et paire} \iff g(x) \text{ réelle et paire.}$$

Appendice D

1. Trace de $\hat{\rho}^2$. Les valeurs propres de $\hat{\rho}^2$ sont les Π_i^2 et on a :

$$\text{Tr } \hat{\rho}^2 = \sum_i \Pi_i^2 \leq \left(\sum_i \Pi_i \right)^2 = 1,$$

l'égalité ne se produisant que si toutes les valeurs propres Π_i sont nulles sauf une qui est égale à 1 : on dispose alors d'un état pur.

2. Evolution d'un état pur. On a :

$$\frac{d}{dt} \text{Tr} \hat{\rho}^2 = \text{Tr} \left(\hat{\rho} \frac{d\hat{\rho}}{dt} + \frac{d\hat{\rho}}{dt} \hat{\rho} \right) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \left(\hat{\rho} [\hat{H}, \hat{\rho}] + [\hat{H}, \hat{\rho}] \hat{\rho} \right) = 0 ,$$

où on a utilisé l'invariance de la trace par permutation circulaire. Un état initialement pur ($\text{Tr}(\hat{\rho}^2)=1$) reste donc un état pur lors d'une évolution hamiltonienne.

3. Inégalités vérifiées par $\hat{\rho}$. Posons $\langle \phi | \hat{\rho} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\rho} | \phi \rangle^* = \alpha e^{i\beta}$ avec α réel positif, et introduisons le vecteur $|\chi_\theta\rangle = \cos \theta |\psi\rangle + e^{i\beta} \sin \theta |\phi\rangle$. La probabilité de trouver le système dans l'état $|\chi_\theta\rangle$ est $P(\theta) = \text{Tr}(\hat{\rho} |\chi_\theta\rangle \langle \chi_\theta|)$ qui s'écrit aussi :

$$P(\theta) = \langle \chi_\theta | \hat{\rho} | \chi_\theta \rangle = \cos^2 \theta \langle \phi | \hat{\rho} | \phi \rangle + 2t\alpha + \langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle ,$$

où on pose $t = \tan \theta$. Cette quantité doit être positive quel que soit θ , ce qui impose au discriminant du trinôme en t d'être négatif. Ceci correspond à l'inégalité recherchée.

4. Opérateur densité d'un spin 1/2. L'opérateur densité d'un spin 1/2 est représenté par une matrice 2×2 hermitienne dans la base propre $|\pm\rangle$ de $\hat{S}_z$. On sait que toute matrice hermitienne peut s'écrire comme combinaison linéaire des trois matrices de Pauli et de l'identité, avec des coefficients réels. On peut donc écrire $\hat{\rho} = (a_0 \hat{1} + \mathbf{a} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) / 2$ où les a_i ($i = x, y, z$) et a_0 sont réels.

Il reste à imposer que les valeurs propres de $\hat{\rho}$ sont deux nombres positifs dont la somme vaut 1. Cela s'exprime simplement en fonction de la trace et du déterminant de $\hat{\rho}$. On a $\text{Tr}(\hat{\rho}) = a_0 = 1$ et :

$$\det(\hat{\rho}) = \frac{1}{4} ((a_0 + a_z)(a_0 - a_z) - (a_x + ia_y)(a_x - ia_y)) = \frac{1}{4} (a_0^2 - \mathbf{a}^2) \geq 0$$

soit $\mathbf{a}^2 \leq 1$. Le spin moyen vaut :

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{\mathbf{S}}) = \frac{\hbar}{4} \text{Tr}((\hat{1} + \mathbf{a} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \hat{\boldsymbol{\sigma}}) = \frac{\hbar}{2} \mathbf{a} .$$

Le spin est complètement polarisé si $\mathbf{a}^2 = 1$. On dispose dans ce cas d'un état pur, correspondant à l'état propre de $\mathbf{a} \cdot \hat{\mathbf{S}}$, associé à la valeur propre $+\hbar/2$. Le cas opposé $\mathbf{a} = 0$ correspond à un spin complètement dépolarisé.

Index

- Absorption, 146, **350**, 410, 416
- Action, **309**, 322
- Addition de moments cinétiques, 263
- Adjoint d'un opérateur, 107
- Aharonov Y., 317, 321, 494
- Aléatoire
 - variable, 421
- Algèbre de Lie, 259
- alpha (particule), 369
- Ammoniac, 92, 132
- Amplificateur, 143
- Amplitude
 - Champ lumineux, 20
 - de diffusion, 376, **385**
 - de probabilité, 24, 29
- Analyseur de polarisation, 130
- Anderson C.D., 416
- Annihilation (opérateur d'), 159
- Antiélectron, 416
- Antisymétrique (état), 331
- Approximation
 - de Born, 347, 373
 - de Wigner–Weisskopf, 361
 - dipolaire électrique, 350
 - du champ moyen, 339
- Aspect A., 295
- Atome
 - à plusieurs électrons, 339
 - alcalin, 238
 - complexe, 339, 395
 - de Bohr, 411
 - hélium, 220, **332**
 - hydrogénoïde, 236
 - hydrogène, 101, 165, 227, 395
 - muonique, 236
- Atomes froids, 356, 389
- Avogadro (nombre d'), 13
- Balmer J., 232, 410
- Bande d'énergie, 158
- Bardeen J., 416, 417
- Barrière
 - centrifuge, 224
 - de potentiel, 67
- Base
 - continue, 438
 - hilbertienne, 108
- B.C.S. (théorie), 417
- Bell J.S., 417
- Benzène, 167
- Bernoulli D., 307, 310, 423
- Bienaymé-Tchebycheff (inégalité), 424
- Big Bang, 143
- Binnig E., 417
- Binomiale (loi), 423
- Bit quantique, 296
- Bloch (théorème de), 158
- Bloch F., 256, 416
- Bohm D., 289, 317, 321, 494
- Bohr
 - magnéton, 13, 173, 214
 - rayon, 13, 228
- Bohr N., 16, 17, 220, 232, 365, 411
- Bohr-Sommerfeld (théorie), 220, 243, 411
- Boltzmann
 - constante de, 13
 - loi de, 133, 449
- Boltzmann L., 83
- Born
 - approximation de, 347, 373
- Born M., 17, 33, 414
- Bose-Einstein (condensation), 335, 416, 417
- Boson, 328
- Bottom ou Beau (quark), 238
- Bra, 105
- Brattain W. H., 416
- Brossel J., 417

- Brownien (mouvement), 502
- Canonique (équation), 312
- Canonique (ensemble), 449
- Canonique (relation de commutation), 314
- Cartan E., 202, 259
- Cascade atomique, 295
- Catastrophe gravitationnelle, 404
- Cauchy A., 192
- Cayley, 314
- Central (potentiel), 222
- Centrifuge (potentiel), 224
- Champ électrique, 136
- Champ moyen (approximation), 339
- Champ tournant, 252
- Chandrasekhar (masse de), 404
- Chat de Schrödinger, 121
- Chimique (liaison), 397
- Chu S., 417
- Classification périodique des éléments, 341
- Clebsch-Gordan (coefficients), 265, 271
- Cohérent (état), 165
- Cohérente (diffusion), 382
- Cohen-Tannoudji C., 417
- Collision, 346, **369**
- Commutateur, 60, **148**, 415
- Commutation, 59, **148**
- Comportement ondulatoire, 30
- Composition des moments cinétiques, 263
- Compton
 - longueur d'onde de, 13
- Compton K.T., 415
- Condensation de Bose-Einstein, 335, 416, 417
- Conditions périodiques, 89
- Condon E.U., 416
- Conduction électrique, 159
- Configuration électronique, 340
- Conjugué hermitique, 107
- Connexion spin-statistique, 329
- Conservation
 - de l'énergie, 153, 365
 - de l'impulsion, 153, 222
 - de la norme, 39, 153
 - du moment cinétique, 153, 223
- Constante de structure fine, 227, 275, 393
- Constantes du mouvement, 152
- Continuum d'états finals, 356, 375
- Controverse Einstein-Bohr, 365
- Convolution (produit), 431
- Cooper L., 417
- Coordonnées sphériques, 209
- Copernic, 310
- Cornell E., 417
- Corps noir, 15, 83, 367, 409
- Corrélations quantiques, 287
- Couche atomique, 339
- Coulombienne
 - diffusion, 372
 - interaction, 227
- Courant de probabilité, 66, 385
- Création (opérateur de), 159
- Cristal, 24
- Cristal (quasi), 28
- Crochet de Poisson, 312, 415
- Cronin J. W., 417
- Cryptographie, 296
- D'Alembert, 307, 310
- Darwin (terme de), 274
- Darwin C. G., 415
- Davisson C., 415
- Davisson et Germer (expérience), 20, 24, 26
- De Broglie L., 17, 20, 36, 314, 415
- Debye P., 33
- Debye-Scherrer (diffraction), 27
- Décohérence, 123, 304
- Décomposition spectrale, 110
- Dégénérescence, 110
- Dénombrement des états quantiques, 90
- Densité d'états, 91, 358, 375
- Densité de probabilité, 420
- Déplacement de Lamb, 274, 363, 416
- Description probabiliste, 36
- Désintégration, 356
- Déterminant de Slater, 331
- Densité (opérateur), 443
- Descartes R., 310
- Deutérium, 283
- Diamagnétique (terme) , 318
- Diffraction

- de neutrons, 28
- des électrons, 26
- Diffusion
 - état de, 77, 385
 - à basse énergie, 388
 - amplitude de, 385
 - cohérente, 382
 - par une sphère dure, 372, 390
 - Rutherford, 372, 378
 - sur un état lié, 379, 381
- Dipolaire (force), 355
- Dipolaire électrique
 - approximation, 350
 - règles de sélection, 353
- Dipolaire magnétique, 280
- Dirac
 - distribution, 427
 - notations, 104
- Dirac P., 17, 33, 104, 274, 307, 314, 328, 414, 416
- Dispersion (relation de), 44
- Distribution, 429
 - de Dirac, 427
 - de Wigner, 450
- Doppler (effet), 355
- Dualité onde-corpuscule, 16
- Durée de vie, 354, 356
- Dureté d'un solide, 398
- Ecart quadratique, 36, 59, 424
- Echange
 - force d', 332
 - opérateur d', 326
- ECOC, 154
- Ecrantage, 398
- Effet
 - Hall quantique, 321
 - Josephson, 417
 - laser, 336
 - photoélectrique, 16, 410
 - Ramsauer, 76
 - Stark, 415
 - tunnel, **71**, 96, 416
 - Zeeman, **214**, 280, 283
 - anormal, **249**, 275, 412
- Effet Hall quantique, 321
- Ehrenfest (théorème), 150
- Ehrenfest P., 412
- Einstein A., 15, 33, 288, 335, 350, 365, 367, 410, 412
- Elément de matrice, 106
- Electrodynamique quantique, 417
- Electron, 13
 - moment magnétique, 250
 - spin, 244
- Electrons (gaz), 334
- Emission, 410, 416
 - spontanée, 142, 350, 353, 360
 - stimulée, 142, **336**, 350
- Energie, 59, 311
 - de Fermi, 333
 - de point zéro, 82, 100
 - magnétique, 182
- Ensemble
 - canonique, 449
 - microcanonique, 449
- Ensemble complet d'observables qui commutent, 154
- EPR (paradoxe), 288
- Equation
 - de Klein–Gordon, 48, 53, 415
 - de Schrödinger, 48, 74, 116, 446
 - intégrale pour la diffusion, 386
 - radiale, 223
- Equations
 - canoniques, 312
 - de Lagrange, 309
- Equilibre thermodynamique, 342, 367, 449
- Erreur (fonction), 425
- Erreurs statistiques, 425
- Espace
 - courbe, 310
 - de Hilbert, 104, 114
 - des phases, 91
- Etalement du paquet d'ondes, 43
- Etat, 34
 - antisymétrique, 331
 - asymptotique, 374
 - cohérent, 165
 - complètement préparé, 155
 - de diffusion, 77, 384
 - intriqué, 287
 - lié, 77
 - singulet, 268, 290, 327
 - stationnaire, 64, 364

- symétrique, 331
- triplet, 268, 327
- Etats propres de l'énergie, 116
- Etats stationnaires, 75
- Etoile
 - à neutrons, 406
 - naine blanche, 404
- Etrange (quark), 238
- Euler, 307, 310
- Evolution, 65
- Evolution (opérateur d'), 124
- Exclusion (principe), 329

- Facteur de forme, 379
- Facteur gyromagnétique, 250
- Fermat, 308, 310
- Fermeture (relation de), 109
- Fermi
 - énergie de, 333
 - règle d'or, 359
 - structure hyperfine, 278
- Fermi E., 328
- Fermion, 328
- Ferromagnétisme, 332
- Feynman
 - intégrale de chemins, 322
- Feynman R., 417
- Finals (états)
 - continuum, 356, 375
 - densité, 358
- Fine (structure)
 - atomes monovalents, 272
 - constante, 227, 393
- Fitch V., 417
- Flux, 67, 371, 375
- Fonction
 - de Green, 386
 - de Heaviside, 431
 - de Hermite, 81, 164
 - erreur, 425
- Fonction d'onde, 35, 74
 - à deux composantes, 182
 - réduite, 223
 - radiale, 223
- Fonction propre, 61
- Fondamental
 - état, 87, 165, 195, 198
- Force
 - d'échange, 332
 - de Lorentz, 315
 - de Van der Waals, 397
 - dipolaire, 355
 - gravitationnelle, 394, 398
 - lumineuse, 355
- Fourier
 - transformation, 40, 432
- Fowler R., 414
- Fréquence de Bohr, 18, 352
- Franck et Hertz (expérience), 18, 411
- Franges de Ramsey, 367
- Fry E., 295

- Galilée, 310
- Gamow G., 416
- Gap, 158
- Geiger H., 410
- Géométrie (loi de probabilité), 424
- Germer L.H., 415
- Glauber R., 163, 468
- Goudsmit S., 412
- Grandeur physique, 34, 58
- Grassmann, 314
- Gravitationnelle (interaction), 394, 398
- Green (fonction de), 386
- Groupe
 - de Lie, 202
 - des rotations, 258
 - symétrique, 330
- Groupe (vitesse de), 42
- Groupes
 - SO (3) et SU (2), 258
- Gurney R., 416
- Gyromagnétique (rapport), 171, 250

- Hamilton W., 307, 314
- Hamilton-Jacobi (équation), 312
- Hamiltonien, 59, 116, 312
 - de Pauli, 319
- Harmonique (oscillateur), 80, 159
- Harmoniques sphériques, 209
- Hartree (méthode de), 339
- Hauteur (des montagnes), 402
- Heisenberg
 - inégalité, 46, 149, 164, 337
 - représentation, **124**, 368, 413
- Heisenberg W., 17, 33, 46, 413, 414
- Hélium, 220, 332
- Hermite (fonction de), 81, 164

- Hermitien
 - espace, 105
 - opérateur, 107
 - produit scalaire, 104
- Hermitique (conjugué), 107
- Hilbert, 103
 - espace de, 104
- Hilbert D., 17, 416
- Horloge atomique, 144
- Hydrogène, 101, 165, 227
- Hyperfine (structure), 275
- Impact (paramètre d'), 371
- Impulsion, 59, 111
 - généralisée, 311
- Incohérent (champ), 366
- Indéterminisme, 289
- Indice de réfraction (neutrons), 389
- Indiscernabilité, 324
- Inégalité
 - de Bell, 417
 - de Bienaymé-Tchebycheff, 424
 - de Heisenberg, 46, 149, 164, 337
- Inégalité temps-énergie, 363
- Inégalité temps-énergie, 166
- Instable (état), 356
- Intégrale première, 311
- Interaction
 - électromagnétique, 349, 393
 - d'échange, 332
 - de contact, 276
 - de Van der Waals, 397
 - faible, 239, 417
 - gravitationnelle, 394, 398
 - hyperfine, 275
 - nucléaire, 49
 - spin-orbite, 273
- Interdite (bande), 158
- Interférences, 20, 135
 - d'électrons, 26
 - d'atomes, 21
 - de neutrons, 28
- Intrinsèque (moment cinétique), 244
- Invariance
 - par rotation, 153, 157, 223
 - par translation, 153, 222
- Invariance de jauge, 316
- Inversion (molécule d'ammoniac), 96
- Inversion de population, 139
- Isomères optiques, 99
- Jacobi, 163, 467
- Jauge, 316
- Jordan P., 33, 414
- Josephson B., 417
- Kapitza P., 416
- Kastler A., 417
- Kets, 104
- Ketterle W., 417
- Klein F., 314
- Klein-Gordon (équation), 48, 53, 415
- Kusch, 416
- Lagrange, 307, 308
- Lagrangien, 308
- Laguerre, 228
- Lamb W., 274, 363, 416
- Lame séparatrice, 341
- Landau
 - niveau de, 320
- Landau L., 365, 416
- Laplacien, 209, 504
- Largeur d'un état instable, 363
- Larmor, 171, 215, 252
- Laser, 336, 417
- Lee T.D., 417
- Leibniz, 308, 325
- LEP, 238
- Leprince-Ringuet L., 238
- Lepton, 236
- Lié (état), 77
- Liaison chimique, 397
- Limite classique, 46, 152, 451
- Loi
 - binomiale, 423
 - de Poisson, 424
 - géométrique, 424
 - gaussienne, 423
- London F., 416
- Longueur d'onde
 - de Compton, 13, 228
 - de de Broglie, 17, 394
- Longueur de diffusion, 388
- Lorentz
 - force de, 315
- Lorentzienne, 363

- Magnétique (résonance), 251
- Magnéton
 - de Bohr, 13, 173, 214, 250
 - nucléaire, 13, 250
- Marche de potentiel, 69
- Marsden E., 410
- Maser, 142
 - à ammoniac, 135
 - à hydrogène, 278
- Masse
 - d'une étoile à neutrons, 407
 - de Chandrasekhar, 404
 - réduite, 221, 370
- Matrice densité, 443
 - réduite, 452
- Matrices de Pauli, 128, 246
- Maupertuis, 308
- Mécanique des matrices, 414
- Mélange statistique, 447
- Mélasse optique, 356
- Mendeleïev, 275, 339
- Mesure, 56, 114, 120, 187
- Métal, 159, 334
- Méthode
 - de Hartree, 339
 - des perturbations, 189
 - variationnelle, 195
- Micro-canonique (ensemble), 449
- Microscope à effet tunnel, 72, 417
- Milieu interstellaire, 280
- Modalités, 56
- Module de compression, 398
- Molécule, 83, 211, 397
 - d'ammoniac, 132
 - de benzène, 167
 - de colorant, 145
 - triatomique, 144
- Moment cinétique, 201
 - de spin, 216, **243**, 319
 - orbital, 60, 208
- Moment conjugué, 311
- Moment dipolaire électrique, 136
- Moment magnétique, 169, 213
 - de spin, 248
- Mouvement relatif, 220, 370
- Muon, 236
- Muonique (atome), 236
- Naine blanche, 404
- Neutrino, 236, 357, 408
- Neutron, 13, 389
 - moment magnétique, 250
- Neutrons (étoile à), 406
- Newton I., 34, 308, 310
- Niveau d'énergie, 65, 78
- Niveau de Landau, 320
- Nombre quantique, 410
 - principal, 225
 - radial, 224
- Nordheim L., 416
- Norme, 105
- Notation des spectroscopistes, 225
- Notations de Dirac, 104
- Noyau, 49, 356, 383
- Observable, 58, 74, 114
 - énergie, 59
 - commutation, 147
 - de spin, 245
 - impulsion, 59
 - position, 59
- Onde
 - de de Broglie, 37
 - plane, 37, 67, 374, 385
 - sphérique, 385
- Opérateur, 74, 106
 - adjoint, 107
 - d'échange, 326
 - d'évolution, 124
 - d'annihilation, 159
 - de création, 159
 - de rotation, 124, 463
 - de translation, 124, 463
 - densité, 443
 - réduit, 452
 - en dimension infinie, 437
 - hermitien, 107
 - impulsion, 59
 - parité, 156
 - position, 59
 - restriction d'un, 192
 - rotation, 167, 258
 - unitaire, 124, 158
- Orbital (moment cinétique), 208
- Ordinateur (quantique), 301
- Oscillateur, 143
- Oscillateur anharmonique, 194
- Oscillateur harmonique, 80, 159

- à deux dimensions, 154, 157
- à trois dimensions, 101, 240
- couplé à un bain d'oscillateurs, 368
- Etats quasi-classiques, 165
- Oscillation de Rabi, 254
- Paire, impaire (fonction), 82, 86, 156
- Paquet d'ondes, 40, 374
 - étalement, 44, 50, 53
 - gaussien, 54
- Paradoxe EPR, 288
- Paramètre d'impact, 371
- Paramagnétique (terme), 318
- Parité, 156, 416
- Parseval-Plancherel (théorème de), 433
- Particule, 34
 - confinée, 394
 - dans une boîte, 88
 - de spin $1/2$, 247
- Particules identiques, 323
- Paschen F., 409
- Pauli
 - hamiltonien de, 319
 - matrices de, 128, 177, **246**
 - principe de, 323
- Pauli W., 17, 275, 412, 414, 415
- Peierls R., 365
- Périodiques (condition aux limites), 89
- Permise (bande), 158
- Permutations, 330
- Perturbation
 - constante, 348
 - sinusoïdale, 348
- Perturbations
 - dépendant du temps, 346
 - stationnaires, 189
 - du deuxième ordre, 193
 - du premier ordre, 191
- Phillips W.D., 417
- Phonon, 84
- Photoélectrique (effet), 352, 410
- Photon, 15, 84, 337, 352, 410, 416
 - densité d'états, 358
- Piège de Penning, 84
- Planck
 - constante de, 13
- Planck M., 15, 83, 409
- Podolsky B. (paradoxe EPR), 288
- Point de vue de Heisenberg, **124**, 368
- Poisson, 192
- Poisson (loi de), 424
- Polarisabilité, 138
- Polarisation
 - d'un spin $1/2$, 454
 - de la lumière, 128
 - du vide, 278
- Pompage optique, 417
- Portée (d'un potentiel), 378
- Porte logique (quantique), 303
- Position, 59, 111
- Positron, 416
- Potentiel
 - anharmonique, 194
 - carré, 84, 391
 - central, 222
 - centrifuge, 224
 - de sphère dure, 390
 - de Yukawa, 377
 - en fonction δ , 102
 - harmonique, 80, 159
 - pseudo-, 391
 - scalaire, 315, 350
 - spatialement périodique, 157
 - vecteur, 315, 320, 350
- Précession de Larmor, 171, 185, 215, 252
- Précession de Thomas, 275
- Pression
 - de radiation, 355
 - quantique, 394
- Principal (nombre quantique), 225
- Principe
 - de correspondance, 59, 180, 314
 - de décomposition spectrale, 115
 - de moindre action, 308
 - de Pauli, 323
 - de quantification, 115
 - de réduction du paquet d'ondes, 115
 - de superposition, 37, 114
 - de symétrisation, 330
- Principes (mécanique quantique), 114, 448
- Probabilité de transition, 336, 346, 374
- Probabilités (notion sur les), 419

- Produit de convolution, 431
- Produit scalaire hermitien, 104
- Produit tensoriel, **117**, 181, 265
- Projecteurs, 109
- Propre (vecteur et valeur), 108, 439
- Proton, 13
 - moment magnétique, 250
- Puits
 - « quantique », 85
 - carré, 85
 - double, 92
 - infini, 87
- Pulsation de Larmor, 171
- Pur (état), 444
- Purcell E., 256, 416
- q-bit, 301
- Quantification (règle de), 314
- Quantification d'un champ, 84
- Quantité de mouvement, 315
- Quantum
 - d'énergie, 410
 - d'action, 15
 - de flux, 321, 322
- Quark, 238
- Quasi-classique (état), 165
- Quasi-cristal, 28
- Rabi I., 141, 416
 - expérience, 254
 - formule, 254
- Radial (nombre quantique), 224
- Radiale (fonction d'onde), 223
- Radiation (pression de), 355
- Radioactivité, 356
- Raie
 - à 21 cm, 275
 - jaune du sodium, 273
 - Lyman α , 273
- Ramsauer (effet), 76
- Ramsey (franges de), 367
- Rapport gyromagnétique, 171, 250
- Rayleigh, 409
- Rayon de Bohr, 13, 228
 - atome muonique, 237
- Rayonnement
 - électromagnétique, 84, 349, 417
 - du corps noir, 15, 83, 367, 409
- Recul (effet de), 355
- Recul (vitesse de), 355
- Réduction du paquet d'ondes, 61, 115, 120
- Réduit (opérateur densité), 452
- Réduite (masse), 221, 370
- Réflexion (coefficient de), 71
- Réfraction (indice de), 389
- Refroidissement d'atomes par laser, 356
- Règle d'or de Fermi, 359
- Règle de sélection, 225, 353
- Relatif (mouvement), 220
- Relation d'incertitude, 46, 49, 149, 198
 - pour N fermions, 337
 - temps-énergie, 363
- Relation de commutation, 59, **148**, 314, 414
- Relation de dispersion, 44
- Relation de fermeture, 109
- Relativiste (effet), 274, 278
- Renversement du sens du temps, 416
- Représentation de Heisenberg, **124**, 368, 413
- Représentation hybride, 181
- Représentations matricielles, 111
- Résonance de diffusion, 503
- Résonance magnétique, 251, 416
 - nucléaire, 256, 416
- Restriction d'un opérateur, 192
- Riemann (fonction), 343
- Ritz W., 410
- Rohrer H., 417
- Rosen N. (paradoxe EPR), 288
- Rotateur rigide, 213
- Rotation
 - des molécules, 211
 - invariance, 153, 157, 223
 - opérateur, 124, 167, 258, 463
- Rutherford E., 232, 373, 410, 411
 - section efficace, 372
- Rydberg, 232, 410
 - constante de, 13
- Scalaire
 - produit, 104
- Schrödinger, 48
- Schrödinger E., 17, 33, 415
- Schrieffer J. R., 417
- Schwinger J., 417
- Section efficace

- à basse énergie, 388
- approximation de Born, 376
- différentielle, 371
- Rutherford, 372
- totale, 371, 373
- Séculaires (équations), 192
- Semi-conducteurs, 416
- Séparatrice (lame), 341
- Série
 - de Balmer, 231
 - de Lyman, 231
- Shockley W.B., 416
- Singulet (état), 268, 327, 340
- Slater (déterminant de), 331
- Snell (loi de), 310
- Solide, 397
 - bandes d'énergie, 159
- Sommerfeld A., 220, 411
- Spectral (théorème), 108
- Spectre
 - atomique, 410
 - de l'hydrogène, 231
 - de vibration, 19, 83
 - du sodium, 225
- Spectre continu, 115
- Sphériques (harmoniques), 209
- Sphère dure (diffusion par une), 372, 390
- Spin, 216, 412
 - connection spin-statistique, 328
 - couplage spin-orbite, 273
 - total, 266
- Spin 1/2, 243, 319
- Spineur, 259
- Spontanée (émission), 350, 353, 360
- Stabilité de la matière, 49
- Stationnaire (état), 64, 364
- Stern et Gerlach (expérience), 169, 216, 412
- Stern O., 255, 412
- Stimulée (émission), 142, **336**, 350
- Structure fine, 272
 - constante, 13, 227, 393
- Structure hyperfine, 275
- Sturm et Liouville (théorème), 87
- Superfluidité, 416
- Superposition (principe), 37, 114
- Supraconductivité, 417
- Symétries de l'hamiltonien, 156
- Symétrique (état), 331
- Symétrique (groupe), 330
- Symétrisation (postulat de), 330
- Systèmes à deux états, 127
- Système physique, 34
- Tableau de Mendeleïev, 341
- Tensoriel (produit), **117**, 181, 265
- Terme
 - diamagnétique, 318
 - paramagnétique, 318
- Terme de contact, 277
- Théorème
 - d'Ehrenfest, 150, 184, 186, 215, 313
 - de Bloch, 158
 - de non-clonage, 298
 - spectral, 108
- Théorie
 - des distributions, 429
 - des spineurs, 259
- Théorie des bandes, 158
- Thermodynamique (équilibre), 342, 367, 449
- Thomas (précession), 275
- Thomson G.P., 415
- Thomson J.J., 410
- Tomonaga S., 416
- Top (quark), 238
- Townes C., 143, 417
- Trace (d'un opérateur), 444
- Trace partielle, 452
- Transformation de Fourier, 40, 432
- Transistor, 416
- Transition électromagnétique, 349
- Translation
 - invariance, 153, 222
 - opérateur, 124, 463
- Transmission (coefficient de), 71
- Triplet (état), 268, 327
- Trou noir, 408
- Tunnel (effet), **71**, 96, 416
- Uhlenbeck G., 412
- Unitaire (opérateur), 124, 158
- Valeur moyenne, 36, 58, 107, 115
- Valeur propre, 61, **108**, 112, 114, 439

- Van der Waals (interaction de), 397
- Variable
 - aléatoire, 421
 - cachée, 292
 - d'état, 308
- Variance, 424
- Variationnelle (méthode), 195
- Vecteur d'état, 104
- Vecteur propre, 108, 439
- Vibration d'une molécule, 83
- Violation de la parité, 239, 417
- Viriel, 166
- Vitesse de groupe, 42
- Vitesse de recul, 355
- Von Neumann J., 17, 103, 416
 - détecteur de, 120

- Wieman C., 417
- Wien W., 409
- Wigner (distribution de), 450
- Wigner E., 416
- Wigner–Weisskopf (approximation de),
361

- Yang C.N., 417
- Young (interférences), **20**, 317, 321
- Yukawa (potentiel de), 377

- Zeeman (effet), **214**, 249, 275, 280,
283, 412