



ECOLE
POLYTECHNIQUE
DE BRUXELLES

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

SYNTHÈSE

Mécanique quantique II

PHYS-H401

Auteur :
Nicolas ENGLEBERT

Professeur :
Nicolas CERF

Année 2016 - 2017

Appel à contribution

Synthèse Open Source



Ce document est grandement inspiré de l'excellent cours donné par Nicolas CERF à l'EPB (École Polytechnique de Bruxelles), faculté de l'ULB (Université Libre de Bruxelles). Il est écrit par les auteurs susnommés avec l'aide de tous les autres étudiants et votre aide est la bienvenue ! En effet, il y a toujours moyen de l'améliorer surtout

que si le cours change, la synthèse doit être changée en conséquence. On peut retrouver le code source à l'adresse suivante

<https://github.com/nenglebert/Syntheses>

Pour contribuer à cette synthèse, il vous suffira de créer un compte sur *Github.com*. De légères modifications (petites coquilles, orthographe, ...) peuvent directement être faites sur le site ! Vous avez vu une petite faute ? Si oui, la corriger de cette façon ne prendra que quelques secondes, une bonne raison de le faire !

Pour de plus longues modifications, il est intéressant de disposer des fichiers : il vous faudra pour cela installer L^AT_EX, mais aussi *git*. Si cela pose problème, nous sommes évidemment ouverts à des contributeurs envoyant leur changement par mail ou n'importe quel autre moyen.

Le lien donné ci-dessus contient aussi un README contenant de plus amples informations, vous êtes invités à le lire si vous voulez faire avancer ce projet !

Licence Creative Commons

Le contenu de ce document est sous la licence Creative Commons : *Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International (CC BY-NC-SA 4.0)*. Celle-ci vous autorise à l'exploiter pleinement, compte tenu de trois choses :



1. *Attribution* ; si vous utilisez/modifiez ce document vous devez signaler le(s) nom(s) de(s) auteur(s).
2. *Non Commercial* ; interdiction de tirer un profit commercial de l'œuvre sans autorisation de l'auteur
3. *Share alike* ; partage de l'œuvre, avec obligation de rediffuser selon la même licence ou une licence similaire

Si vous voulez en savoir plus sur cette licence :

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Merci !

Table des matières

1	Opérateur densité	1
1.1	Introduction	1
1.1.1	Distinction entre superposition quantique et mélange statistique	1
1.2	Opérateur densité d'un état pur	2
1.2.1	Trace, propriété de ρ , Liouville quantique, mesure de l'état ρ	3
1.3	Opérateur densité d'un mélange statistique	6
1.3.1	Définition, propriétés de $\hat{\rho}$, interprétation (diagonalisation)	6
1.4	Distribution de Wigner	9
1.4.1	Définition, propriétés de $W(x, p)$, négativité de $W(x, p)$	9
2	Systèmes de particules identiques	13
2.1	Origine du problème	13
2.1.1	Deux particules identiques sans interactions dans un O.H.	13
2.2	Opérateur d'échange	14
2.2.1	Propriétés, valeurs propres, opérateur (anti)-symétriseur	14
2.2.2	Cas du spin 1/2	14
2.2.3	Cas du spin 1/2	16
2.3	Symétrie des états quantiques	16
2.3.1	Cas de $2 \rightarrow N$ particules identiques, principe de Pauli (lien spin-statistique)	16
2.3.2	Groupe symétrique S_N , opérateur de permutation et (anti)-symétriseur	19
2.3.3	Écriture générale pour N bosons ou fermions, déterminant de Slater	20
2.3.4	Groupe symétrique : système de $N!$ permutations	20
2.3.5	Opérateur de permutation \hat{P}	21
2.3.6	N bosons indépendants (condensats de Bose Einstein)	22
2.3.7	N fermions indépendants (gaz de Fermi)	23
2.3.8	Émission stimulée, effet laser	24
3	Seconde quantification	26
3.1	Système de N bosons	27
3.1.1	Espace de Fock, opérateurs création/annihilation, opérateur nombre	27
3.1.2	Opérateur création	27
3.1.3	Relation de commutations	28
3.1.4	Écriture générale d'un état à N bosons et des opérateurs à 1 et 2 corps	29
3.2	Système de N fermions	33
3.2.1	Espace de Fock, opérateurs création/annihilation, opérateur nombre	33
3.2.2	Relations d'anti-commutation	35
3.2.3	Écriture générale d'un état à N fermions et des opérateurs à 1 et 2 corps	35

4	Méthodes de résolution approchée du problème à N corps	37
4.1	Modèle à champ moyen (self-consistant)	37
4.1.1	Rappels : problèmes à N corps, méthode variationnelle	37
4.1.2	Méthode de Hartree	39
4.1.3	Méthode de Hartree-Fock	40

Chapitre 1

Opérateur densité

1.1 Introduction

1.1.1 Distinction entre superposition quantique et mélange statistique

L'opérateur densité peut être vu comme une généralisation du vecteur d'état. En effet, pour décrire un système plus compliqué, on utilise la mécanique statistique : on considère un système d'axes (x, p) que l'on peut subdiviser en plusieurs cases $dx dp$. On peut alors introduire $f(x, p) dx dp$ comme étant la probabilité de trouver la particules dans $dx dp$. Avant de nous intéresser à distribution $f(x, p)$, il est nécessaire d'introduire un nouveau formalisme.

Le problème est que nous ne savons pas où est une particule et on aimerait associer la notion de probabilité à un formalisme quantique

$$|\psi\rangle = \int dx \psi(\vec{r}) |\vec{r}\rangle \quad (1.1)$$

Nous ne savons pas exactement dans quel état nous nous sommes : les probabilités reflètent ainsi le manque connaissance de la position et l'impulsion.

Définissons la notion d'**état pure**. Tous les états considérés jusqu'ici étaient considérés comme tel. Il s'agit d'un état qui peut être décrit à partir des vecteurs propres d'un ECOC. Mais il se peut que l'on n'ai pas toujours la parfaite connaissance d'un observable de notre ECOC : nous avons ainsi un manque de connaissance qui se traduit par un **état mixte**.

La nécessité d'introduire la notion d'état mixte se justifie expérimentalement : l'expérience de Stern et Gerlach ne peut être comprise si cette notion n'est pas introduite.

Expérience de Stern et Gerlach

Cette expérience consiste à envoyer un jet d'atome d'argent (spin 1/2) et les envoyer à travers un champ magnétique. Si l'on procède ensuite à l'analyse de la projection du spin, par exemple le long de l'axe z , on peut observer deux taches à cause du spin 1/2

$$+\frac{\hbar}{2} \text{ (50\%)}, \quad -\frac{\hbar}{2} \text{ (50\%)} \quad (1.2)$$

Cette projection sur l'axe z dénonce la quantification, ces deux spins sont équiprobables : nous avons une chance sur deux d'avoir l'une ou l'autre. Ceci peut être décrit par le vecteur d'état

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (1.3)$$

où l'on utilise la notation efficace $|s, m_s\rangle$. On retrouve bien cette équiprobabilité

$$S_z \begin{cases} p\left(S_z = \frac{\hbar}{2}\right) &= \left|\left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \middle| \psi \right\rangle\right|^2 = \frac{1}{2} \\ p\left(S_z = -\frac{\hbar}{2}\right) &= \left|\left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \middle| \psi \right\rangle\right|^2 = \frac{1}{2} \end{cases} \quad (1.4)$$

Nous avons ici travaillé avec des états purs. L'axe z étant totalement arbitraire (on doit avoir le même résultat peu importe l'axe choisi), analysons la situation selon l'axe x

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

Nos deux états propres sont

$$\begin{cases} |+\rangle &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ |-\rangle &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \end{cases} \quad (1.6)$$

Calculons maintenant les probabilités

$$\begin{cases} p\left(S_x = +\frac{\hbar}{2}\right) &= |\langle + | \psi \rangle|^2 = 1 \\ p\left(S_x = -\frac{\hbar}{2}\right) &= |\langle - | \psi \rangle|^2 = 0 \end{cases} \quad (1.7)$$

Or, ceci n'est pas ce qui est observé expérimentalement, cette modélisation de $|\psi\rangle$ n'est pas modélisable avec des états purs, d'où une première motivation à l'utilisation des états mixtes.

Oscillateur harmonique (2D)

Dans ce cas, la quantification de l'énergie est donnée par

$$E_{n_x, n_y} = (1 + n_x + n_y) \hbar \omega \quad (1.8)$$

Supposons que l'on ai deux états et que l'on souhaite le décrire. Trois candidats basés sur les états purs sont possibles

$$|n_x = 1, n_y = 0\rangle, \quad |n_x = 0, n_y = 1\rangle, \quad \alpha |\dots\rangle + \beta |\dots\rangle \quad (1.9)$$

où $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Nous ne savons pas dans lequel de ces trois états possibles nous nous trouvons, nous sommes bien dans la situation d'un manque de connaissance.

1.2 Opérateur densité d'un état pur

Montrons tout d'abord comment ce formalisme fonctionne lors de l'utilisation d'états purs. Ensuite, nous étendrons cette notions pour les états mixtes.

1.2.1 Trace, propriété de ρ , Liouville quantique, mesure de l'état ρ

Trace d'un opérateur

La trace d'un opérateur correspond à la trace de la matrice de cet opérateur. Soit $\hat{A} \in \mathcal{H}$, un opérateur hermitien et $\{|n\rangle\}$ une base orthonormée de \mathcal{H} . On définit alors la **trace de \hat{A}**

$$\text{Tr}(\hat{A}) \equiv \sum_n \langle n | \hat{A} | n \rangle \quad (1.10)$$

Le choix de la base étant arbitraire, nous devrions retrouver ce résultat peu importe la base choisie. Considérons une autre base orthonormée $\{|\bar{n}\rangle\}$ tel que nous pouvons écrire comme relation de fermeture

$$\sum_{\bar{n}} |\bar{n}\rangle \langle \bar{n}| = \hat{1} \quad (1.11)$$

La définition (1.10) est équivalente à

$$\text{Tr}(\hat{A}) = \sum_n \sum_{\bar{n}} \sum_{\bar{m}} \langle n | \bar{n} \rangle \langle \bar{n} | \hat{A} | \bar{m} \rangle \langle \bar{m} | n \rangle \quad (1.12)$$

En réorganisant les termes

$$\text{Tr}(\hat{A}) = \sum_{\bar{n}} \sum_{\bar{m}} \langle \bar{n} | \hat{A} | \bar{m} \rangle \sum_n \underbrace{\langle \bar{m} | n \rangle \langle n | \bar{n} \rangle}_{\delta_{\bar{m}, \bar{n}}} \quad (1.13)$$

Par propriété de $\delta_{\bar{m}, \bar{n}}$, on en tire que

$$\text{Tr}(\hat{A}) = \sum_{\bar{n}} \langle \bar{n} | \hat{A} | \bar{n} \rangle \quad (1.14)$$

ce qui montre que la définition de la trace est indépendante du choix de la base. Une autre propriété intéressante est que

$$\text{Tr}(\hat{A}\hat{B}) = \text{Tr}(\hat{B}\hat{A}) \quad (1.15)$$

Démonstration.

Insérons la relation de fermeture entre \hat{A} et \hat{B} . Nous avons alors

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\hat{A}\hat{B}) &= \sum_n \langle n | \hat{A}\hat{B} | n \rangle = \sum_n \sum_m \langle n | \hat{A} | m \rangle \langle m | \hat{B} | n \rangle \\ &= \sum_n \sum_m \langle m | \hat{B} | n \rangle \langle n | \hat{A} | m \rangle \\ &= \sum_m \langle m | \hat{B}\hat{A} | m \rangle = \text{Tr}(\hat{B}\hat{A}) \end{aligned} \quad (1.16)$$

□

Considérons le cas particulier où l'on considère $\hat{A} = |\psi\rangle \langle \varphi|$

$$\begin{aligned} \text{Tr}(|\psi\rangle \langle \varphi| \hat{B}) &= \sum_n \langle n | \psi \rangle \langle \varphi | \hat{B} | n \rangle \\ &= \sum_n \langle \varphi | \hat{B} | n \rangle \langle n | \psi \rangle \\ &= \langle \varphi | \hat{B} | \psi \rangle \end{aligned} \quad (1.17)$$

Ce qui revient au calcul d'un élément de matrice.

Définissons maintenant l'**opérateur densité d'état**? Soit un système dans un état $|\psi\rangle$ (normalisé). L'opérateur densité associé à cet état est

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle \langle \psi| \quad (1.18)$$

Propriétés de $\hat{\rho}$

Cet opérateur a plusieurs propriétés indifférentes

- i $\hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger$ (valeur propre réelle)
- ii $\hat{\rho} \geq 0$ (valeur propre positive)

$$\forall |\varphi\rangle : \begin{aligned} \langle \varphi | \hat{\rho} | \varphi \rangle &\geq 0 \\ \langle \varphi | \psi \rangle \langle \psi | \varphi \rangle &\geq 0 \Leftrightarrow |\langle \psi | \varphi \rangle|^2 \geq 0 \end{aligned} \quad (1.19)$$

Il s'agit bien d'un opérateur positif

- iii $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$ (somme des valeurs propres vaut 1)

$$\text{Tr}(\hat{\rho}) = \text{Tr}(|\psi\rangle \langle \psi|) = \langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (1.20)$$

Ceci est une conséquence directe de la normalisation de $|\psi\rangle$.

On remarque que ces trois propriétés correspondent à la définition d'une probabilité : les valeurs propres de l'opérateur $\hat{\rho}$ vont jouer un rôle analogue aux distributions de probabilités. On peut dès lors en tirer trois autres propriétés :

1. Les éléments de matrices diagonales de l'opérateur $\hat{\rho}$ correspondent aux probabilité de mesures du système¹. La probabilité de mesurer la particule au point \vec{r} est donnée par

$$p(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \hat{\rho} | \vec{r} \rangle \quad (1.21)$$

Démonstration.

$$\begin{aligned} p(\vec{r}) &= |\psi(\vec{r})|^2 = |\langle \vec{r} | \psi \rangle|^2 = \langle \vec{r} | \psi \rangle^* \langle \vec{r} | \psi \rangle \\ &= \langle \vec{r} | \psi \rangle \langle \psi | \vec{r} \rangle \\ &= \langle \vec{r} | \hat{\rho} | \vec{r} \rangle \end{aligned} \quad (1.22)$$

□

Vérifions que ceci est consistant

$$\int p(\vec{r}) d\vec{r} = \int \langle \vec{r} | \hat{\rho} | \vec{r} \rangle d\vec{r} = \text{Tr} \hat{\rho} = 1 \quad (1.23)$$

Ceci étant connecté à la notion de probabilité, la normalisation prend tout son sens. Ceci était pour l'observable position, voyons pour un autre observable.

2. Soit \hat{A} , de valeurs propres a_i et $\hat{P}_i = \sum_{j=1}^{d_i} |\varphi_{ij}\rangle \langle \varphi_{ij}|$ (le projecteur associé à la valeur propre a_i). La probabilité de mesurer a_i peut s'écrire

$$p(a_i) = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{P}_i) \quad (1.24)$$

Démonstration.

$$\begin{aligned} p(a_i) &= \|\hat{P}_i |\psi\rangle\|^2 = \langle \psi | \hat{P}_i | \psi \rangle \\ &= \sum_k \langle \psi | \hat{P}_i | u_k \rangle \langle u_k | \psi \rangle \\ &= \sum_k \langle u_k | \underbrace{|\psi\rangle \langle \psi|}_{\hat{\rho}} | u_k \rangle \hat{P}_i = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{P}_i) \end{aligned} \quad (1.25)$$

□

1. La matrice de l'opérateur densité $\hat{\rho}$ est la *matrice densité*.

Ceci est cohérent avec ce que nous avons obtenu avec l'observable \vec{r}

$$\hat{P}_{\vec{r}} = |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \rightarrow p(\vec{r}) = \text{Tr}(\hat{\rho} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|) = \langle \vec{r} | \hat{\rho} | \vec{r} \rangle \quad (1.26)$$

3. Montrons que ceci est consistant avec la notion de valeur moyenne de l'opérateur \hat{A} . Cette dernière s'exprime

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{A}) \quad (1.27)$$

Démonstration.

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle = \sum_i a_i p(a_i) &= \sum_i a_i \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{P}_i) \\ &= \text{Tr} \left(\hat{\rho} \underbrace{\left(\sum_i a_i \hat{P}_i \right)}_{\hat{A}} \right) \end{aligned} \quad (1.28)$$

où nous avons utilisé la décomposition spectrale de l'opérateur \hat{A} . □

Ceci est un formalisme différent, mais équivalent à celui vu précédemment.

Équation de Liouville quantique

Reprenons l'équation de Schrödinger temporelle

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (1.29)$$

Intéressons nous à la dérivée temporelle de $\hat{\rho}$, multipliée par $i\hbar$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} &= i\hbar \left(\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \right) \langle \psi(t)| + i\hbar |\psi(t)\rangle \left(\frac{d}{dt} \langle \psi(t)| \right) \\ &= \hat{H} \underbrace{|\psi\rangle \langle \psi|}_{\hat{\rho}} - \underbrace{|\psi\rangle \langle \psi|}_{\hat{\rho}} \hat{A} \\ &= [\hat{H}, \hat{\rho}] \end{aligned} \quad (1.30)$$

où nous avons utilisé l'équation de Schrodinger dépendante du temps ainsi que son équation conjuguée pour exprimer les dérivées des vecteurs d'états. Il s'agit de l'**équation de Liouville quantique**. Ce formalisme est identique à celui de la mécanique quantique ; nous avons ici vu un "autre langage" d'écrire les états purs, que nous allons étendre aux états mixtes.

Notons qu'il est possible d'obtenir le théorème d'Ehrenfest à partir de la relation suivante (vu en séance d'exercices)

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{A}) \Leftrightarrow i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = i\hbar \frac{d}{dt} \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{A}) \quad (1.31)$$

1.3 Opérateur densité d'un mélange statistique

Un état pure d'un système, par exemple $|\psi_i\rangle\langle\psi_i|$ est caractérisé par le déterminisme de la mécanique classique dans l'évolution de l'état quantique². Par contre, un état mixte est un mélange statistique d'états purs. On verra que l'on peut toujours écrire un état mixte

$$\sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad (1.32)$$

où les p_i sont les probabilités du mélange statistique, et les $|\psi_i\rangle\langle\psi_i|$ les différents états purs du système³.

1.3.1 Définition, propriétés de $\hat{\rho}$, interprétation (diagonalisation)

Définition

Soit $\{|\psi_k\rangle, p_k\}$ un **ensemble statistique** où les p_k représentent les probabilités ($p_k \geq 0, \sum_k p_k = 1$) et où les $|\psi_k\rangle$ ne sont pas forcément orthogonal (mais normalisés). On va définir, comme annoncé dans l'introduction, les **états mixtes** :

$$\hat{\rho} = \sum_k p_k |\psi_k\rangle\langle\psi_k| \quad (1.33)$$

où $|\psi_k\rangle\langle\psi_k| = \hat{\rho}_k$ est un projecteur. Cette définition nous dit que l'opérateur densité est une combinaison complexe d'*opérateur densité purs* $\hat{\rho}_k$, pondérée par une probabilité.

Propriétés de $\hat{\rho}$

- Mesure de \hat{A} . Rappelons-nous que

$$p(a_i|k) = \langle\psi_k|\hat{P}_i|\psi_k\rangle = \text{Tr}\left(|\psi_k\rangle\langle\psi_k|\hat{P}_i\right) = \text{Tr}\left(\hat{\rho}_k\hat{P}_i\right) \quad (1.34)$$

où $\hat{\rho}_k$ est l'opérateur densité correspondant à l'état pur $|\psi_k\rangle$. Nous voulons maintenant⁴

$$p(a_i) = \sum_k p_k p(a_i|k) = \sum_k p_k \text{Tr}\left(\hat{\rho}_k\hat{P}_i\right) = \text{Tr}\left(\left(\sum_k p_k\hat{\rho}_k\right)\hat{P}_i\right) = \text{Tr}\left(\hat{\rho}\hat{P}_i\right) \quad (1.35)$$

où nous avons utilisé (1.33). Ceci nous montre que le formalisme introduit ici est général, la forme obtenue étant la même que pour les états purs.

- La valeur moyenne de l'opérateur \hat{A} s'obtient

$$\langle\hat{A}\rangle = \text{Tr}\left(\hat{\rho}\hat{A}\right) \quad (1.36)$$

Démonstration.

$$\langle\hat{A}\rangle = \sum_k p_k \langle\psi_k|\hat{A}|\psi_k\rangle = \sum_k p_k \text{Tr}\left(\underbrace{|\psi_k\rangle\langle\psi_k|}_{\hat{\rho}_k}\hat{A}\right) = \text{Tr}\left(\left(\sum_k p_k\hat{\rho}_k\right)\hat{A}\right) \quad (1.37)$$

□

2. Sauf lorsqu'il y a une mesure

3. Source : WIKIPEDIA

4. Multiplication de deux probas ? Pas clair.

- L'équation de Liouville quantique a elle aussi une forme similaire à celle obtenue pour les états purs

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} &= i\hbar \frac{d}{dt} \left(\sum_k p_k \hat{\rho}_k \right) \\
&= \sum_k p_k \underbrace{i\hbar \frac{d\hat{\rho}_k}{dt}}_{[\hat{A}, \hat{\rho}_k]} \\
&= \left[\hat{H}, \sum_k p_k \hat{\rho}_k \right] = [\hat{H}, \hat{\rho}]
\end{aligned} \tag{1.38}$$

Si nous calculons la trace de $\hat{\rho}_k^2$, nous obtenons

$$\text{Tr}(\hat{\rho}_k^2) = \hat{\rho}_k = 1 \tag{1.39}$$

car $\hat{\rho}_k$ est idempotent. Ceci est vrai **pour un état pur** mais en général

$$\text{Tr}(\hat{\rho}^2) \leq 1 \tag{1.40}$$

Il s'agit de la seule différence entre un état pur et un état mixte. Pour un état mixte, nous avons donc $\hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger, \hat{\rho} \geq 0, \text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$ mais $\text{Tr}(\hat{\rho}^2) \leq 1$.

Diagonalisation de $\hat{\rho}$ (interprétation)

A l'aide du théorème de décomposition spectrale, nous pouvons écrire $\hat{\rho}$ à l'aide de ses valeurs et vecteurs propres

$$\hat{\rho} = \sum_i \Pi_i |\chi_i\rangle \langle \chi_i| \tag{1.41}$$

où les $\Pi_i \geq 0$ sont les valeurs propres de l'opérateur densité et les $|\chi_i\rangle$ sont les vecteurs propres (orthogonaux) de ce même opérateur.

Ceci peut s'interpréter comme un mélange des $|\chi_i\rangle$. Nous pouvons remarquer que toutes les expressions précédemment obtenues ne dépendaient toujours que de $\hat{\rho}$ et jamais des $|\psi_k\rangle$: tout est caractérisé par $\hat{\rho}$. Ceci montre qu'il peut y avoir des cas où il n'est pas possible d'extraire l'état dans lequel le système a été préparé : on peut comprendre que l'expérience de S&G est une combinaison de spin *up* et *down* mais l'axe sur lequel on prend la mesure n'a pas d'importance car, peu importe celui-ci, la matrice densité contient toute l'information, les propriétés physiques ne dépendent de rien d'autre que de $\hat{\rho}$.

Un autre point à soulever est que la notion de *phase globale* disparaît totalement lors du traitement des états mixtes. Soit $|\psi'\rangle = e^{i\alpha} |\psi\rangle$

$$\hat{\rho}' = |\psi'\rangle \langle \psi'| = e^{i\alpha} |\psi\rangle \langle \psi| e^{-i\alpha} = |\psi\rangle \langle \psi| = \hat{\rho} \tag{1.42}$$

Il n'y a donc plus de notion de phase globale : ceci montre que $\hat{\rho}$ est l'unique représentation du système. L'opérateur densité $\hat{\rho}$ est **complet** et l'**unique** représentation d'un état du système⁵.

5. Unique car il n'y a pas de phase globale irrelevante.

Interprétons maintenant l'expérience de Stern et Gerlach pour des atomes non polarisés. Empiriquement, la probabilité de mesurer un spin *up* ou *down* est identique et vaut 1/2. Soit la projection du spin selon l'axe \vec{u}

$$\hat{S}_{\vec{u}} = \hat{\vec{S}} \cdot \vec{u} \quad (1.43)$$

La matrice densité décrivant l'état de notre système s'écrit

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \hat{I} \quad (1.44)$$

Une rotation de la matrice identité reste une matrice identité : peu importe l'axe de mesure, les probabilités de mesures seront les mêmes, nous avons correctement décrit notre système.

Si l'on s'intéresse à la valeur moyenne

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_{\vec{u}} \rangle &= \langle \hat{\vec{S}} \cdot \vec{u} \rangle = \langle S_x \rangle u_x + \langle S_y \rangle u_y + \langle S_z \rangle u_z \\ &= \text{Tr}(\hat{\rho} \cdot S_x) u_x + \text{Tr}(\hat{\rho} \cdot S_y) u_y + \text{Tr}(\hat{\rho} \cdot S_z) u_z \\ &= \frac{u_x}{2} \text{Tr}(S_x) + \frac{u_y}{2} \text{Tr}(S_y) + \frac{u_z}{2} \text{Tr}(S_z) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (1.45)$$

car les traces des matrices de Pauli sont nulles. On voit donc que peu importe la direction, on observe le même caractère équiprobable.

Nous savons maintenant que la représentation suivante est fausse

$$|\psi\rangle \neq \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (1.46)$$

Pour le montrer, considérons la matrice densité associé à ce $|\psi\rangle$

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle \langle \psi| = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (1.47)$$

La diagonalisation de la matrice dans la base des états propres donne alors

$$1 |+\rangle \langle +| + 0 |-\rangle \langle -| \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.48)$$

ce qui ne correspond clairement pas à la réalité physique observée : on se retrouve dans un autre état en diagonalisant dans la base des états propres.

Exemples physiques

Ces exemples montrent des situations classiques traduit dans le cadre de la mécanique quantique.

A. ENSEMBLE MICRO-CANONIQUE

Sot un ensemble micro-canonique

$$\mathcal{F} \subset \mathcal{H} \quad (1.49)$$

L'énergie (connue) correspond à un sous-espace de l'espace de Hilbert. Dans le cas d'un ensemble micro-canonique, l'opérateur densité s'écrit

$$\hat{\rho} = \frac{1}{d} \hat{\mathbb{P}}_{\mathcal{F}} = \frac{1}{d} \sum_{i=1}^d |e_i\rangle \langle e_i| \quad (1.50)$$

Sa matrice n'est rien d'autre qu'une matrice diagonale composée uniquement de $1/d$: tous les états sont bien équiprobables.

B. ENSEMBLE CANONIQUE

Un tel ensemble décrit un système en équilibre thermodynamique avec le réservoir (régit par la distribution de Boltzmann). L'opérateur densité est donné par

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta\hat{H}}}{\text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})} \quad (1.51)$$

où \hat{H} est l'Hamiltonien et $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Si l'on cherche à diagonaliser :

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad \text{où} \quad \hat{H} = \sum_n E_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \quad (1.52)$$

À l'aide de la relation de fermeture, nous pouvons obtenir la relation suivante

$$e^{-\beta\hat{H}} = \sum_n e^{-\beta E_n} |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \quad \Rightarrow \quad \text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}) = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (1.53)$$

L'opérateur densité peut alors se réécrire

$$\hat{\rho} = \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_m e^{-\beta E_m}} |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \quad (1.54)$$

où l'on reconnaît la fonction de partition de Boltzmann. Il s'agit d'un état mixte (chaque état est pondéré par une probabilité).

1.4 Distribution de Wigner

1.4.1 Définition, propriétés de $W(x, p)$, négativité de $W(x, p)$

Définition

Nous allons ici présenter une autre façon de représenter un système dans un état pure et mixte. Pour se faire, considérons une particule dans une espace $3D$ et choisissons une base - ici la base position - de sorte à exprimer son opérateur densité. En utilisant deux fois la relation de fermeture, nous pouvons écrire

$$\hat{\rho} = \iint d^3\vec{r} d^3\vec{r}' |\vec{r}\rangle \underbrace{\langle \vec{r}' | \hat{\rho} | \vec{r}' \rangle}_{\hat{\rho}(\vec{r}, \vec{r}')} \langle \vec{r}' | \quad (1.55)$$

où $\hat{\rho}(\vec{r}, \vec{r}')$ est une fonction complexe qui pondère chaque $|\vec{r}\rangle \langle \vec{r}'|$. Regardons l'élément diagonal de la matrice densité de cette fonction complexe

$$\hat{\rho} = \langle \vec{r} | \hat{\rho} | \vec{r} \rangle = \mathbb{P}(\vec{r}) = \text{Tr}(\hat{\rho} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|) \quad (1.56)$$

En intégrant sur \vec{r}' et par linéarité de la trace

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}, \vec{r}) = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{1}) = 1 \quad (1.57)$$

Il devient possible interpréter $\hat{\rho}(\vec{r})$ comme la probabilité de se trouver à une certaine position. Il serait intéressant de pouvoir traiter l'impulsion de façon similaire à la position. Le problème est similaire à celui introduit en début de chapitre : la probabilité d'être dans un domaine infinitésimal $dx dp$ est donné par $f(x, y) dx dy$. Intéressons-nous à ce que pourrait être une fonction jouant le rôle joué par $f(x, y)$. Une telle fonction, une telle distribution, peut être la (quasi) distribution de Wigner.

Par **définition**

$$W(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{a} \hat{\rho} \left(\vec{r} - \frac{\vec{a}}{2}, \vec{r} + \frac{\vec{a}}{2} \right) e^{\frac{i}{\hbar}\vec{a} \cdot \vec{p}} \quad (1.58)$$

Cette fonction prend en compte deux positions choisies proche l'une de l'autre. Nous savons que la partie diagonale donne la probabilité de mesurer \vec{r} et nous avons introduit le vecteur \vec{a} qui est la différence entre les deux positions ; la transformée de Fourier est ensuite effectuée de sorte à avoir l'impulsion. On a deux position, on les prends proche l'une de l'autre et on sait que la partie diagonale donne la probabilité de mesurer r et on a introduit le vecteur a qui est la différence entre les deux et on prend la transformée de Fourier pour avoir l'impulsion.

Propriétés de $W(x, p)$

La (quasi) distribution de Wigner possède les propriétés suivantes

- $W(\vec{r}, \vec{p})$ est réel :

$$\begin{aligned} W^*(\vec{r}, \vec{p}) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{a} \hat{\rho}^\dagger \left(\vec{r} - \frac{\vec{a}}{2}, \vec{r} + \frac{\vec{a}}{2} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{a} \cdot \vec{p}} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{a} \hat{\rho}^\dagger \left(\vec{r} + \frac{\vec{a}}{2}, \vec{r} - \frac{\vec{a}}{2} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{a} \cdot \vec{p}} \end{aligned} \quad (1.59)$$

où nous avons utilisé le fait que $\hat{\rho}^\dagger(\vec{r}, \vec{r}') = \hat{\rho}(\vec{r}', \vec{r})$:

$$\hat{\rho}^\dagger(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r}' | \hat{\rho} | \vec{r} \rangle^* = \langle \vec{r}' | \hat{\rho} | \vec{r} \rangle = \hat{\rho}(\vec{r}', \vec{r}) \quad (1.60)$$

car $\hat{\rho}$ est hermitien. Nous pouvons conclure⁶ en effectuant le changement de variable $\vec{b} = -\vec{a}$

$$W^*(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{b} \hat{\rho} \left(\vec{r} - \frac{\vec{b}}{2}, \vec{r} + \frac{\vec{b}}{2} \right) e^{\frac{i}{\hbar}\vec{b} \cdot \vec{p}} = W(\vec{r}, \vec{p}) \quad (1.61)$$

- $W(\vec{r}, \vec{p})$ étant une distribution, elle doit être normalisable : sa trace doit valoir 1.

$$\begin{aligned} \iint d^3\vec{r} d^3\vec{p} W(\vec{r}, \vec{p}) &= \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{a} \hat{\rho} \left(\vec{r} + \frac{\vec{a}}{2}, \vec{r} - \frac{\vec{a}}{2} \right) \overbrace{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{a} \cdot \vec{p}}}^{\delta^{(3)}(\vec{a})} \\ &= \int d^3\vec{r} \hat{\rho}(\vec{r}, \vec{r}) = \text{Tr}(\hat{\rho}) = 1 \end{aligned} \quad (1.62)$$

où nous avons utilisé $\int e^{iax} dx = 2\pi\delta(x)$.

- La valeur moyenne de la position se calcule

$$\langle \vec{r} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{\vec{r}}) = \int d^3\vec{r} \langle \vec{r} | \hat{\rho} \hat{\vec{r}} | \vec{r} \rangle = \int d\vec{r} \vec{r} \underbrace{\langle \vec{r} | \hat{\rho} | \vec{r} \rangle}_{\mathbb{P}(\vec{r})} \quad (1.63)$$

6. Pas de signe négatif avec $d^3\vec{a}$, le jacobien étant pris en valeur absolue.

Ceci est équivalent à

$$\iint d\vec{r} d\vec{p} \vec{r} W(\vec{r}, \vec{p}) = \int d\vec{r} \vec{r} \hat{\rho}(\vec{r}, \vec{r}) \quad (1.64)$$

où nous avons utilisé (montré lors de la propriété précédente)

$$\iint d^3\vec{r} d^3\vec{p} W(\vec{r}, \vec{p}) = \int d^3\vec{r} \hat{\rho}(\vec{r}, \vec{r}) \quad (1.65)$$

- Nous pouvons obtenir une équation similaire pour calculer la valeur moyenne de l'impulsion. Nous avons obtenu

$$\langle \vec{p} \rangle = \text{Tr}(\hat{p}\hat{\rho}) = \int d\vec{p} \langle \vec{p} | \hat{p} \hat{\rho} | \vec{p} \rangle = \int d\vec{p} \vec{p} \underbrace{\langle \vec{p} | \hat{\rho} | \vec{p} \rangle}_{\mathbb{P}(\vec{p})} \quad (1.66)$$

L'idée est de ré-obtenir une forme semblable en utilisant notre distribution de Wigner. Pour se faire, partons de la définition de la valeur moyenne de $\hat{\rho}$ et utilisons la relation de fermeture

$$\langle \vec{p} | \hat{\rho} | \vec{p} \rangle = \int d\vec{r} d\vec{r}' \underbrace{\langle \vec{p} | \vec{r} \rangle}_{\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}}} \langle \vec{r} | \hat{\rho} | \vec{r}' \rangle \underbrace{\langle \vec{r}' | \vec{p} \rangle}_{\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}'}} \quad (1.67)$$

Après ré-écriture, nous obtenons

$$\langle \vec{p} | \hat{\rho} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \langle \vec{r} | \hat{\rho} | \vec{r}' \rangle e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})} \quad (1.68)$$

Effectuons le changement de variable suivant

$$\begin{cases} \vec{r} &= \vec{u} - \frac{\vec{v}}{2} \\ \vec{r}' &= \vec{u} + \frac{\vec{v}}{2} \end{cases} \Rightarrow \mathcal{J} = \begin{pmatrix} 1 & 1/2 \\ 1 & -1/2 \end{pmatrix} \rightarrow |\mathcal{J}| = 1 \quad (1.69)$$

Nous obtenons

$$\langle \vec{p} | \hat{\rho} | \vec{p} \rangle = \iint d\vec{u} d\vec{v} \hat{\rho} \left(\vec{u} - \frac{\vec{v}}{2}, \vec{u} + \frac{\vec{v}}{2} \right) e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{v}} \quad (1.70)$$

En remplaçant $\vec{v} \rightarrow \vec{a}$, on retrouve $W(\vec{r}, \vec{p})$

$$\langle \vec{p} | \hat{\rho} | \vec{p} \rangle = \int d\vec{u} W(\vec{u}, \vec{p}) = \int d\vec{r} W(\vec{r}, \vec{p}) \quad (1.71)$$

Nous pouvons alors ré-écrire (1.67)

$$\langle p \rangle = \iint d\vec{r} d\vec{p} \vec{p} W(\vec{r}, \vec{p}) \quad (1.72)$$

La valeur moyenne de \hat{p} est donc obtenue par simple intégration de $\vec{p} W(\vec{r}, \vec{p})$. Ceci peut se généraliser : si l'on souhaite la valeur moyenne de n'importe quelle fonction de la position où l'impulsion, on retrouve

$$\begin{aligned} \langle f(\vec{r}) \rangle &= \text{Tr}(\hat{\rho} f(\vec{r})) = \iint d\vec{r} d\vec{p} f(\vec{r}) W(\vec{r}, \vec{p}) \\ \langle g(\vec{p}) \rangle &= \text{Tr}(\hat{\rho} g(\vec{p})) = \iint d\vec{r} d\vec{p} g(\vec{p}) W(\vec{r}, \vec{p}) \end{aligned} \quad (1.73)$$

En plus d'être une fonction réelle, on peut montrer que

$$\left\{ \begin{array}{lcl} \int d\vec{p} \, W(\vec{r}, \vec{p}) & = & \mathbb{P}(\vec{r}) \\ \int d\vec{r} \, W(\vec{r}, \vec{p}) & = & \mathbb{P}(\vec{p}) \\ \int d\vec{r} d\vec{p} \, W(\vec{r}, \vec{p}) & = & 1 \end{array} \right. \quad (1.74)$$

Peut-on dès lors voir $W(\vec{r}, \vec{p})$ comme la probabilité d'occuper une cellule $d\vec{r}d\vec{p}$? La réponse est **non** car $W(\vec{r}, \vec{p})$ n'est pas toujours positive. C'est la raison pour laquelle on parle de *quasi* distribution. Néanmoins, pour les états purs, on peut utiliser le théorème de Hudson-Piquet

$$W(\vec{r}, \vec{p}) \geq 0 \, \forall \vec{r}, \vec{p} \quad \Leftrightarrow \quad \hat{\rho} \text{ est un état gaussien pur} \quad (1.75)$$

Pour considérer un exemple pratique : l'état fondamental $|\psi_0\rangle$ de l'oscillateur harmonique est un état gaussien : il est possible d'écrire l'opérateur densité $\hat{\rho}$ correspondant pour ensuite écrire $W_n(\vec{x}, \vec{p})$ et l'utiliser comme bon nous semble.

Chapitre 2

Systèmes de particules identiques

2.1 Origine du problème

Imaginons que nous avons deux boules de billard en déplacement, que nous laissons évoluer dans le temps. Une modélisation mathématique pourrait être

$$\begin{cases} \vec{r}_1(t) &= \vec{f}(t) \\ \vec{r}_2(t) &= \vec{g}(t) \end{cases} \quad (2.1)$$

Or, ceci n'est qu'une modélisation possible : la description reste identique si l'on permute les numéros. Ceci est vrai en physique classique, mais pas forcément dans le cadre de la mécanique quantique : lorsque l'on travaille avec des objets quantique, il faut traiter avec des paquets d'onde. Lorsque ceux-ci seront proche l'un de l'autre ils vont se recouvrir : les deux situations ci-dessous sont indiscernables

Inclure figure cours 2, sous eq (13).

2.1.1 Deux particules identiques sans interactions dans un O.H.

Soit l'Hamiltonien de l'oscillateur harmonique à deux particules

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 r_1^2 + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 r_2^2 \\ &= h^{(1)} + h^{(2)} \end{aligned} \quad (2.2)$$

L'énergie vaut

$$E = (1 + n_1 + n_2)\hbar\omega, \quad n_1, n_2 \geq 0 \quad (2.3)$$

État fondamental E_0

L'énergie de l'état fondamental est donnée par $E_0 = \hbar\omega$ et la fonction propre par

$$\psi_0(x_1, x_2) = \phi_0(x_1)\phi_0(x_2) \quad (2.4)$$

Premier état excité E_1

L'énergie et la fonction d'onde est cette fois donnée par

$$E_1 = 2\hbar\omega, \quad \psi_1(x_1, x_2) = \phi_1(x_1)\phi_0(x_1) \quad (2.5)$$

où ϕ_0 désigne l'état fondamental. Nous pouvons avoir exactement l'opposé en permutant le rôle des deux particules ou encore en considérant une combinaison linéaire de ces deux situations

$$\begin{aligned}\psi'_1 &= \phi_0(x_1)\phi_1(x_2) \\ \psi''_1 &= \alpha\phi_1(x_1)\phi_0(x_2) + \beta\phi_0(x_1)\phi_1(x_2)\end{aligned}\quad (2.6)$$

Regardons ce qui se produit lorsque l'on applique l'Hamiltonien à cet état

$$\begin{aligned}(\hat{h}^{(1)} + \hat{h}^{(2)})(\alpha\phi_1\phi_0 + \beta\phi_0\phi_1) &= \alpha\frac{3\hbar\omega}{2}\phi_1\phi_0 + \beta\frac{\hbar\omega}{2}\phi_0\phi_1 + \alpha\frac{\hbar\omega}{2}\phi_1\phi_0 + \beta\frac{3\hbar\omega}{2}\phi_0\phi_1 \\ &= 2\hbar\omega(\alpha\phi_1\phi_0 + \beta\phi_0\phi_1)\end{aligned}\quad (2.7)$$

Or Nous pouvons ainsi interpreter $(\alpha\phi_1\phi_0 + \beta\phi_0\phi_1)$ comme une fonction propre et $2\hbar\omega$ comme la fonction propre associée. Nous sommes face à la **dégénérescence d'échange** qui est causée par l'échange de particules identiques : les situations sont indiscernables.

Intéressons nous à la valeur moyenne du produit des deux observables positions

$$\begin{aligned}\langle x_1x_2 \rangle_\psi &= (\alpha^* \langle \phi_1 | \langle \phi_0 | + \beta^* \langle \phi_0 | \langle \phi_1 |) x_1x_2 ((\alpha | \phi_1 \rangle | \phi_0 \rangle + \beta | \phi_0 \rangle | \phi_1 \rangle)) \\ &= |\alpha|^2 \langle \phi_1 | x | \phi_1 \rangle \langle \phi_0 | x | \phi_0 \rangle + \alpha^* \beta \langle \phi_1 | x | \phi_0 \rangle \langle \phi_0 | x | \phi_1 \rangle \\ &\quad + \alpha \beta^* \langle \phi_0 | x | \phi_1 \rangle \langle \phi_1 | x | \phi_0 \rangle + |\beta|^2 \langle \phi_0 | x | \phi_0 \rangle \langle \phi_1 | x | \phi_1 \rangle\end{aligned}\quad (2.8)$$

Or $\langle \phi_1 | x | \phi_0 \rangle = \langle \phi_0 | x | \phi_1 \rangle = 0$: il n'y a pas de raison que la valeur moyenne soit "plus à gauche" ou "plus à droite" (cf. cours de J.M.Sprenberg)¹.

Pour continuer le calcul, introduisons

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} X \quad \Leftrightarrow \quad X = \frac{a + a^\dagger}{\sqrt{2}} \quad \Rightarrow \quad \langle 1 | X | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle 1 | a | 0 \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle 1 | a^\dagger | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (2.9)$$

Nous avons alors

$$\langle \phi_1 | x | \phi_0 \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \quad (2.10)$$

Dès lors

$$\langle x_1x_2 \rangle_\psi = \alpha^* \beta \frac{\hbar}{2m\omega} + \alpha \beta^* \frac{\hbar}{2m\omega} = \frac{\hbar}{2m\omega} \text{Re}(\alpha^* \beta) \quad \Rightarrow \quad ? \quad (2.11)$$

Le choix de α et β est totalement arbitraire et la solution actuelle ne dépend en rien de l'observable initiale : il manque quelque chose sans quoi il n'est possible de rien prédire. Ce "quelque chose manquant" n'est rien d'autre que le principe d'exclusion de Pauli, nous reviendrons donc plus tard sur ce développement.

2.2 Opérateur d'échange

2.2.1 Propriétés, valeurs propres, opérateur (anti)-symétriseur

2.2.2 Cas du spin 1/2

Soit $|k\rangle_1$ une base de \mathcal{H}_1 , $|n\rangle_2$ une base de \mathcal{H}_2 et $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \times \mathcal{H}_2$. Nous pouvons écrire $|\psi\rangle$ comme

$$|\psi\rangle = \sum_{k,n} C_{k,n} |k\rangle_1 |n\rangle_2 \quad (2.12)$$

1. La fonction d'onde est symétrique ou antisymétrique, mais en module il y a autant de chance que la particule soit à gauche ou à droite.

Il faut maintenant introduire notre **opérateur d'échange**. Par définition

$$\hat{P}_{12} |k\rangle_1 |n\rangle_2 = |n\rangle_1 |k\rangle_2 \quad (2.13)$$

Appliquons cet opérateur comme suggéré ci-dessous

$$\hat{P}_{12} |\psi\rangle_1 |\phi\rangle_2 = |\phi\rangle_1 |\psi\rangle_2 \quad (2.14)$$

Où encore, par décomposition dans la base de \mathcal{H}

$$\begin{aligned} \hat{P}_{12} \left(\sum_k \alpha_k |k\rangle_1 \right) \left(\sum_n \beta_n |n\rangle_2 \right) &= \sum_k \sum_n \alpha_k \beta_n |n\rangle_1 |k\rangle_2 \\ &= \sum_n \sum_k \beta_k \alpha_n |k\rangle_1 |n\rangle_2 = |\phi\rangle_1 |\psi\rangle_2 \end{aligned} \quad (2.15)$$

A partir de la définition, on peut montrer que

$$\hat{P}_{12} = \sum_{k,n} |n\rangle \langle k| \otimes |k\rangle \langle n| \quad (2.16)$$

Propriétés

Il existe plusieurs propriétés, nous allons ici en présenter quatre

1. $\hat{P}_{12} = \hat{P}_{21}$
2. $\hat{P}_{12}^2 = \mathbb{I}$ (on fait apparaître quatre delta de Kronecker : résultat attendu car une double permutation d'indice revient à ne rien faire).
3. \hat{P}_{12} est unitaire : $\hat{P}_{12} \hat{P}_{12}^{-1} = \mathbb{I}$
4. $\hat{P}_{12}^\dagger = \hat{P}_{12} = \hat{P}_{12}^{-1}$ (voir séance d'exercices)

Valeurs propres et opérateur (anti)-symétriseur

L'opérateur d'échange possède deux valeurs propres : $+1$ (*symétrique*) et -1 (*antisymétrique*). On définit alors deux opérateurs : l'opérateur symétriseur et l'opérateur anti-symétriseur

$$\begin{cases} \hat{S} &= \frac{1}{2} (1 + \hat{P}_{12}) \\ \hat{A} &= \frac{1}{2} (1 - \hat{P}_{12}) \end{cases} \quad (2.17)$$

Ces deux opérateurs vérifie les propriétés suivantes

$$\hat{S}^2 = \hat{S}, \quad \hat{A}^2 = \hat{A}, \quad \hat{S}\hat{A} = \hat{A}\hat{S} = 0, \quad \hat{S} + \hat{A} = \mathbb{I} \quad (2.18)$$

Les noms de ces opérateurs se comprennent facilement avec la propriété énoncée ci-dessous

$$\begin{cases} \hat{P}_{12} \hat{S} = \hat{S} \hat{P}_{12} = \hat{S} \\ \hat{P}_{12} \hat{A} = \hat{A} \hat{P}_{12} = -\hat{A} \end{cases} \quad (2.19)$$

Si on applique \hat{P}_{12} sur un état, on obtient

$$\begin{aligned} \hat{P}_{12} \underbrace{\hat{S} |\psi\rangle}_{|\zeta\rangle} &= \underbrace{\hat{S} |\psi\rangle}_{|\zeta\rangle} \\ \hat{P}_{12} \underbrace{\hat{A} |\psi\rangle}_{|\xi\rangle} &= - \underbrace{\hat{A} |\psi\rangle}_{|\xi\rangle} \end{aligned} \quad (2.20)$$

où $|\zeta\rangle \subset$ sous-espace symétrique et $|\xi\rangle \subset$ sous-espace anti-symétrique.

2.2.3 Cas du spin 1/2

Avant d'introduire le spin de particules identiques, rappelons ce qui a été vu : l'opérateur d'échange

$$\hat{P}_{12} = \sum_{n,k} |k\rangle \langle n| \otimes |n\rangle \langle k| \quad (2.21)$$

Pour deux particules sans spin, nous avons que $\hat{P}_{12}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$, c'est-à-dire

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |\vec{r}_1\rangle \langle \vec{r}_2| \\ \hat{P}_{12} |\psi\rangle &= \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |\vec{r}_2\rangle \langle \vec{r}_1| \\ &= \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) |\vec{r}_1\rangle \langle \vec{r}_2| \end{aligned} \quad (2.22)$$

Si nous traitons maintenant deux particules identiques possédant un spin et que l'on applique à ce système \hat{P}_{12} , le spin doit aussi changer. On définit alors

$$\hat{P}_{12} = \hat{P}_{12}^{(\text{spatial})} \times \hat{P}_{12}^{(\text{spin})} \quad (2.23)$$

En toute généralité, nous pouvons écrire²

$$|\psi\rangle = \int d\vec{r} \underbrace{\sum_m |m\rangle \overbrace{\langle \vec{r}| m \rangle}^{\psi_m(\vec{r})}}_{|\psi(\vec{r})\rangle} \quad (2.24)$$

En appliquant l'opérateur d'échange

$$\begin{aligned} \hat{P}_{12} &= \hat{P}_{12} \sum_{m_1} \sum_{m_2} \psi_{m_1, m_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |m_1\rangle |m_2\rangle \\ &= \hat{P}_{12} \sum_{m_1} \sum_{m_2} \psi_{m_1, m_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |m_2\rangle |m_1\rangle \\ &= \hat{P}_{12} \sum_{m_1} \sum_{m_2} \psi_{m_2, m_1}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) |m_1\rangle |m_2\rangle \end{aligned} \quad (2.25)$$

Lorsque l'on applique un tel opérateur, il est important de noter que "tout" s'échange.

2.3 Symétrie des états quantiques

2.3.1 Cas de $2 \rightarrow N$ particules identiques, principe de Pauli (lien spin-statistique)

Venons-en au principe de Pauli qui va nous permettre de résoudre le problème de deux particules identiques. Soit

$$\hat{P}_{12} |m_1 = \pm 1/2\rangle |m_2 = \pm 1/2\rangle = |m_2\rangle |m_1\rangle \quad \text{une base couplée} \quad (2.26)$$

Nous avons donc comme base couplée

$$S^2, \quad S_z, \quad S = S_1 + S_2 \quad (2.27)$$

2. Relation de fermeture et ?

de sorte que $s = 0$ ou $s = 1$. Compte-tenu de ceci, on peut définir l'état **triplet** ($s = 1$)

$$\left\{ \begin{array}{l} |s = 1, m = +1\rangle = |m_1 = 1/2\rangle |m_2 = 1/2\rangle \\ |s = 1, m = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |1/2\rangle |-1/2\rangle + |-1/2\rangle |1/2\rangle \\ |s = 1, m = -1\rangle = |-1/2\rangle |-1/2\rangle \end{array} \right. \Rightarrow \hat{P}_{12} |s = 1, m\rangle = |s = 1, m\rangle \quad (2.28)$$

où nous avons utilisé les coefficients de Clebsch-Gordan. Cet état correspond à la situation où les spins sont alignés de sorte que cet état soit symétrique à l'échange. Nous avons d'autre part l'état **singlet** ($s = 0$), antisymétrique à l'échange

$$\left\{ |s = 0, m = 0\rangle \frac{1}{\sqrt{2}} (|1/2\rangle |1/2\rangle - |-1/2\rangle |-1/2\rangle) \right. \Rightarrow \hat{P}_{12} |s = 0, m = 0\rangle = -|s = 0, m = 0\rangle \quad (2.29)$$

Afin de montrer clairement que le nom des particules n'a pas de sens, définissons un opérateur d'échange et appliquons-le

$$\hat{P}_{12} |\psi\rangle = e^{i\delta} |\psi\rangle \quad \forall \psi \quad (2.30)$$

où nous savons que la phase globale $e^{i\delta}$ est irrelevante. Or comme $\hat{P}_{12}^2 = \hat{1}$, nous devons avoir

$$\hat{P}_{12}^2 |\psi\rangle = e^{2i\delta} |\psi\rangle = |\psi\rangle \quad \forall \psi \quad (2.31)$$

Dès lors, il faut que

$$e^{2i\delta} = 1 \quad \Leftrightarrow \quad e^{i\delta} = \pm 1 \quad (2.32)$$

On peut alors écrire

$$\hat{P}_{12} |\psi\rangle = \pm |\psi\rangle \quad (2.33)$$

Lorsque l'on applique un opérateur d'échange, le résultat doit être symétrique ou antisymétrique. Considérons un état $|\psi\rangle$

$$\left. \begin{array}{l} |\psi\rangle = \sum_{k,n} C_{k,n} |k\rangle |n\rangle \\ \hat{P}_{12} |\psi\rangle = \sum_{k,n} C_{n,k} |k\rangle |n\rangle \end{array} \right\} \Rightarrow C_{k,n} = \pm C_{n,k} \quad \forall k, n \quad (2.34)$$

On peut alors écrire la relation de proportionnalité suivante³ (on ne s'occupe pas ici de la normalisation)

$$\begin{aligned} |\psi_S\rangle &\propto \sum_{k,n} d_{k,n} (|k\rangle |n\rangle + |n\rangle |k\rangle) \\ |\psi_A\rangle &\propto \sum_{k,n} d_{k,n} (|k\rangle |n\rangle - |n\rangle |k\rangle) \end{aligned} \quad (2.35)$$

L'application d'un interchangement entre ces deux systèmes doit provoquer l'apparition d'un signe positif ou négatif. En toute généralité

$$\psi(x_1, x_2) = \phi_1(x_1)\phi_0(x_2) + \beta\phi_0(x_1)\phi_1(x_2) \quad (2.36)$$

L'échange des deux particules fera donc apparaître un signe positif ou négatif en fonction de si la fonction est symétrique ou antisymétrique.

La connaissance de ceci nous permet de résoudre le problème précédemment posé, à savoir le calcul de la valeur moyenne du produit de deux positions. Nous avons trouvé

$$\langle x_1 x_2 \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \operatorname{Re}(\alpha^* \beta) \quad (2.37)$$

3. Un état pour la particule 1 et un second pour la particule 2.

Nous avons donc

$$\begin{aligned} \rightarrow \psi_S : \alpha = \beta &= \frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow \langle x_1 x_2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \\ \rightarrow \psi_A : \alpha = -\beta &= \frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow \langle x_1 x_2 \rangle = -\frac{\hbar}{2m\omega} \end{aligned} \quad (2.38)$$

Ceci est une bonne opportunité d'énoncer le PRINCIPE DE PAULI :

Toute particule doit être un boson ou un fermion et si les particules identiques sont des

$$\begin{aligned} \text{Boson} &\rightarrow |\psi\rangle \text{ doit être symétrique sous } \hat{P}_{12} \\ \text{Fermion} &\rightarrow |\psi\rangle \text{ doit être anti-symétrique sous } \hat{P}_{12} \end{aligned} \quad (2.39)$$

Ce principe nous informe aussi qu'être boson ou fermion ne dépend que du spin : un boson possède un spin entier (par exemple, le photon) alors qu'un fermion est muni d'un spin demi-entier (par exemple, l'électron).

Il est bon de savoir que le spin peut être complètement décrit à l'aide du "Spin Statistics Theorem" qui sort du cadre de ce cours. Pour synthétiser :

$$\begin{aligned} \psi_S &\rightarrow \text{Boson} \\ \psi_A &\rightarrow \text{Fermion} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Il est souvent "dit" que les bosons peuvent rester ensemble alors que les fermions doivent être "séparés". Ceci peut se deviner, $\langle x_1 x_2 \rangle$ n'est en réalité qu'un coefficient de corrélation entre les deux particules. Si celui-ci est nul, il n'y a pas de corrélation entre les particules (cas classique). Ici, à cause du principe de Pauli nous aurons une corrélation positive ou négative.

Pour le cas des bosons, si l'un d'eux se trouve d'un côté, il y a de forte probabilité que le second se retrouve du même côté (ils occupent le même espace). Par contre, pour les fermions, si l'un est "à droite" le second sera plus probablement "à gauche". On parle de **bunching effects** pour les bosons qui s'attirent et de *repulsion* pour les fermions qui se repoussent. Cette répulsion vient du fait que le vecteur d'onde est antisymétrique. Cette répulsion est due au principe de Pauli et **pas** un phénomène physique⁴. Notons également que la symétrie de la fonction d'onde joue un rôle crucial en spectroscopie.

Deux particules identiques sans spin

Ayant un spin nul, ils s'agit forcément de bosons : la fonction d'onde sera symétrique et sa modélisation sera simple

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (2.41)$$

Deux particules de spin 1/2

Considérons par exemple deux électrons. Nous savons que l'opérateur d'échange agit sur la partie spatiale et le spin. Dès lors, plusieurs cas sont possibles pour la partie spatiale en fonction de l'état singlet et triplet, la fonction d'onde devant être anti-symétrique. Écrivons notre état comme une combinaison linéaire des vecteurs de base

$$|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle = \underbrace{\psi_{0,0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}_{(S)} \underbrace{|s=0, m=0\rangle}_{\text{singlet } (A)} + \underbrace{\sum_{m=-1}^{+1} \psi_{1,m}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}_{(A)} \underbrace{|s=1, m\rangle}_{\text{triplet } (S)} \quad (2.42)$$

4. Notons que pour le calcul des impulsions, on retrouvera le même signe positif pour les bosons et le signe négatif pour les fermions.

Ceci "vit" dans un espace quadridimensionnel ($2D \times 2D$) où nous utilisons une base couplée comme une somme entre l'état singlet et triplet. Comme nous avons deux fermions, il faut bien que la fonction totale soit anti-symétrique : si la partie "spin" est symétrique, la partie "spatiale" doit être anti-symétrique et inversement.

$$\begin{cases} \psi_{0,0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \psi_{0,0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) & \forall \vec{r}_1, \vec{r}_2 \\ \psi_{1,m}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= -\psi_{1,m}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) & \forall \vec{r}_1, \vec{r}_2, m = 0, \pm 1 \end{cases} \quad (2.43)$$

Ceci a des conséquences importantes en spectroscopie.

Interaction d'échange

Considérons l'atome d'hélium He

$$\hat{H} = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{2e_1^2}{r_1} - \frac{2e_2^2}{r_2} + -\frac{e_1^2}{r_{12}} \quad (2.44)$$

Si on regarde le spectre on montre que l'état fondamental est singlet (symétrie spatiale) alors que le premier état excité est triplet (antisymétrique spatialement).

Si l'on regarde le gap entre l'état fondamental et le premier état excité, celui-ci vaut 20 eV. On pourrait penser que cette grande différence soit due à une interaction d'origine magnétique : les spins ont intérêt d'être anti-alignés. Il existe bien une interaction d'origine magnétique due au spin, mais celle-ci est ≈ 0.2 eV. Cette levée de dégénérescence trouve une interprétation avec le principe de Pauli : si la partie spatiale est symétrique, les deux électrons vont se pouvoir occuper le même état et occuper le fond du puits. Par contre, si la partie spatiale est antisymétrique les particules sont des fermions : les spins étant identiques, ils ne peuvent occuper la même orbitale et un électron devra aller dans une orbitale "plus haute". Ce gap correspond donc à la différence d'énergie entre les deux orbitales qui est d'origine coulombienne et non magnétique.

Principe d'exclusion de Pauli pour des fermions indépendants

Nous avons dans ce cas

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2, \quad \hat{h} |n\rangle = \mathcal{E} |n\rangle \quad (2.45)$$

Un candidat de base non-couplée est par exemple $|n\rangle_1 |n'\rangle_2$. Si $n = n'$ ça va pas, c'est exclu par le principe de Pauli : occuper la même orbitale est interdit. Par contre⁵

$$n \neq n' : \frac{1}{\sqrt{2}}(|n\rangle_1 |n'\rangle_2 - |n'\rangle_1 |n\rangle_2) \quad (2.46)$$

On sait pas nommer les particules et les distinguer, on peut pas les "colorer". Deux fermions ne peuvent pas occuper le même état mais pour les fermions indépendant, chacun occupe "son" espace⁶

2.3.2 Groupe symétrique S_N , opérateur de permutation et (anti)-symétriseur

Lorsque nous sommes face à un système composé de N particules identiques, au lieu de considérer \hat{P}_{12} on généralise avec $\hat{P}_{i,j}$. Le principe reste identique si ce n'est que l'on parle d'opérateur de permutations, toutes les permutations possibles étant envisagées

$$\hat{P}_{i,j} |\psi\rangle = \underbrace{e^{i\delta}}_{\pm 1} |\psi\rangle \quad (2.47)$$

5. C'est quoi ?

6. A éclaircir, lien de l'indépendance non clair.

2.3.3 Écriture générale pour N bosons ou fermions, déterminant de Slater

Le principe de Pauli comporte un postulat sur la symétrisation

- Un vecteur d'état de N bosons identiques est totalement symétrique à l'échange
- Un vecteur d'état de N Fermions identiques est totalement antisymétrique à l'échange

Il faut donc considérer que toutes les paires peuvent s'échanger (permutations). Les relations triangulaires nous disent que

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \quad (2.48)$$

Celles-ci nous disent que la combinaison d'un nombre pair de boson (spin entier) donne un boson et inversement pour obtenir un fermion. Dès lors, un système composé de N fermions se comporte comme un boson si N est pair et comme un fermion sinon⁷. C'est bien consistant avec les relations triangulaires : un nombre pair de spin demi-entier donne bien quelque chose d'entier.

EXEMPLE HISTORIQUE

Nous allons ici montrer comment l'existence du neutron peut être déduite de la symétrie de la fonction d'onde. Soit ^{14}N , un boson. Dans le modèle du plum-pudding les neutrons n'intervenaient pas. Nous avons $A = 14, Z = 7$. Le noyau était considéré de 14 protons et 7 électrons, ce qui donne 21 fermions : contradiction. Si l'on utilise le fait qu'un noyau est constitué de neutrons et protons, nous avons $A = 14, Z = 7$ et $N = 7$. Le noyau est constitué de 7 protons et 7 fermions, soit 14 fermions ce qui se comporte bien comme un boson, la contradiction est levée.

2.3.4 Groupe symétrique : système de $N!$ permutations

1. N bosons identiques

Considérons un système de N particules, toutes bosoniques

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \rightarrow p(1) \\ 2 \rightarrow p(2) \\ \vdots \\ N \rightarrow p(N) \end{array} \right., \quad \mathcal{E}_p = (-1)^p = \pm 1 \quad (2.49)$$

Il ne devrait pas être possible de les différencier. Adoptons la notation

$$\{|i\rangle\} \quad (2.50)$$

qui désigne l'état d'une particule (d'une orbitale). L'état de référence est donné par

$$|i_1\rangle_1 |i_2\rangle_2 \dots |i_N\rangle_N \quad (2.51)$$

Travaillant avec des bosons, il faut avoir quelque chose de complètement symétrique en considérant toutes les permutations ($N!$)

$$|\psi_{N,boson}\rangle = C \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p |i_{p(1)}\rangle_1 |i_{p(2)}\rangle_2 \dots |i_{p(N)}\rangle_N \quad (2.52)$$

Toutes ces particules sont pondérées de la même sorte : si l'on change la numérotation des particules, cela va juste changer l'ordre des termes de la somme mais la fonction reste symétrique :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = C \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \phi_{p(1)}(\vec{r}_1) \phi_{p(2)}(\vec{r}_2) \dots \phi_{p(N)}(\vec{r}_n) \quad (2.53)$$

7. Revoir

Les bosons peuvent occuper la même orbitale (on pourrait dire $i_3 = i_2$ pour deux particules qui occupent le même état, ce n'est pas interdit pour les bosons). Dès lors, certains termes de la sommes sont identiques, les bosons pouvant occuper la même orbitale. Ceci est "corrigé" par le coefficient C .

2. N fermions identiques

Similairement, pour les fermions :

$$|\psi_N, fermion\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum (-1)^p |i_{p(1)}\rangle_1 |i_{p(2)}\rangle_2 \cdots |i_{p(N)}\rangle_N \quad (2.54)$$

ce qui est bien anti-symétrique. Il existe une autre forme d'écrire ceci, sous la forme d'un déterminant de Slater

$$|\psi_N, fermion\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |i_1\rangle_1 & |i_2\rangle_1 & \cdots & |i_N\rangle_1 \\ |i_1\rangle_2 & |i_2\rangle_2 & \cdots & |i_N\rangle_2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ |i_1\rangle_N & |i_2\rangle_N & \cdots & |i_N\rangle_N \end{vmatrix} \quad (2.55)$$

Les termes de la diagonale correspondent à l'état de référence. Les lignes désignent les différentes particules et les colonnes les différents états. Le principe de Pauli s'applique directement car si deux fermions occupent le même niveau, deux colonnes sont identiques et le déterminant devient nul. Il est possible d'utiliser la même matrice pour décrire les bosons mais il faut prendre le "permanent" à la place du "déterminant" (similaire au déterminant mais où tous les signes négatifs deviennent positifs).

2.3.5 Opérateur de permutation \hat{P}

Si je l'applique sur cet état de référence

$$\hat{P}(|i_1\rangle_1 |i_2\rangle_2 \cdots |i_N\rangle_N) = |i_{p(1)}\rangle_1 |i_{p(2)}\rangle_2 \cdots |i_{p(N)}\rangle_N \quad (2.56)$$

On en tire que

$$\begin{aligned} |\psi_{Boson}\rangle &\propto \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum \hat{P} |i_1\rangle_1 |i_2\rangle_2 \cdots |i_N\rangle_N \\ |\psi_{Fermion}\rangle &\propto \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum (-1)^p \hat{P} |i_1\rangle_1 |i_2\rangle_2 \cdots |i_N\rangle_N \end{aligned} \quad (2.57)$$

On définit alors l'opérateur symétriseur (encadré)

$$\hat{S}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{N!}} (-1)^p \hat{p} \quad (2.58)$$

où \hat{S}_+ est l'opérateur de symétrisation et \hat{S}_- est l'opérateur d'anti-symétrisation. La raison de leur appellation vient de

$$\begin{aligned} |\psi_{Boson}\rangle &= \hat{S}_+ |i_1\rangle_1 |i_2\rangle_2 \cdots |i_N\rangle_N \\ |\psi_{Fermion}\rangle &= \hat{S}_- |i_1\rangle_1 |i_2\rangle_2 \cdots |i_N\rangle_N \end{aligned} \quad (2.59)$$

Revenons à notre opérateur (anti)-symétrisation

$$INCLUREDEF.1eeqours4 \quad (2.60)$$

Passons en revue les différentes propriétés de cet opérateur

- Appliquer l'opérateur dans le *bra* et le *ket* du même côté ne change rien

$$\langle \hat{P}\psi | \hat{P}\phi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle \quad (2.61)$$

- L'opérateur est hermitien. Considérons ces deux expressions équivalentes

$$\begin{aligned} \langle \phi | \hat{P}\psi \rangle &= \langle \phi | \hat{P} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{P}^\dagger | \phi \rangle^* = \langle \psi | \hat{P}^\dagger \phi \rangle^* = \langle \hat{P}^\dagger \phi | \psi \rangle \\ \langle \phi | \hat{P}\psi \rangle &= \langle \hat{P}^{-1}\phi | \hat{P}^{-1}\hat{P}\psi \rangle = \langle \hat{P}^{-1}\phi | \psi \rangle \end{aligned} \quad (2.62)$$

On en tire que

$$\hat{P}\hat{P}^{-1} = \hat{P}^{-1}\hat{P} = \mathbb{I} \quad (2.63)$$

- Pour toute observable symétrique \hat{S} , $[\hat{P}, \hat{S}] = 0$. Dès lors

$$[\hat{P}, \hat{S}] = 0 \Rightarrow \langle \hat{P}\psi | \hat{S} | \hat{P}\phi \rangle = \langle \psi | \hat{P}^\dagger \hat{S} \hat{P} | \phi \rangle = \langle \psi | \hat{S} | \phi \rangle \quad (2.64)$$

car $\hat{S}\hat{P} = \hat{P}\hat{S}$ et $\hat{P}^{-1}\hat{P} = \mathbb{I}$. Ceci se montre facilement

$$\left. \begin{aligned} \langle \hat{P}\psi | \hat{O} | \hat{P}\phi \rangle &= \langle \psi | \hat{O} | \phi \rangle \quad \forall \psi, \phi \\ \langle \hat{P}^\dagger \psi | \hat{P} | \hat{O} | \hat{P}\phi \rangle &= \langle \psi | \hat{O} | \phi \rangle \quad \forall \psi, \phi \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} \hat{P}^\dagger \hat{O} \hat{P} &= \hat{O} \\ \hat{O} \hat{P} &= \hat{P} \hat{O} \end{aligned} \rightarrow [\hat{O}, \hat{P}] = 0 \quad (2.65)$$

Un exemple simple est celui de l'hamiltonien de N particules indépendantes.

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N \hat{h}^{(i)} \quad (2.66)$$

où toutes les permutations seront les mêmes

Dans les deux prochaines sous-sections, nous allons nous intéresser à l'état fondamental de N particules indépendantes, c'est-à-dire que l'Hamiltonien peut (par exemple) s'écrire

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N \hat{h}^{(i)} \quad (2.67)$$

ce qui ne comporte clairement pas de couplage (*weak coupling*) entre les particules. Commençons par nous intéresser au cas des bosons.

2.3.6 N bosons indépendants (condensats de Bose Einstein)

Soit notre Hamiltonien

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N \hat{h}^{(i)} \quad (2.68)$$

avec

$$\hat{h} | \phi_n \rangle = e_n | \phi_n \rangle \quad (2.69)$$

Dans la limite du zéro de température, les particules vont toutes pouvoir occuper l'état d'énergie le plus bas (autorisé de par leur caractère bosonique). L'énergie correspondant sera donc N fois celle de l'état fondamental

$$E_0 = N e_0 \quad (2.70)$$

Comme N est généralement très grand (de l'ordre du nombre d'Avogadro), ceci devient vite une quantité macroscopique et forme ce que l'on appelle un *condensat de Bose-Einstein*.

Dans un tel état, toutes les particules sont si proches les unes des autres que leurs fonctions d'onde vont se recouvrir pour donner naissance à une fonction d'onde globale pour toutes les particules. La condition à respecter est

$$\rho \Lambda_+^3 \geq 1 \quad (2.71)$$

où Λ_+ est la longueur d'onde de de Broglie associée à l'énergie thermique. En effet, à très basse (et très haute) température, on observe un recouvrement des longueurs de de Broglie. Ce système est assez exotique au niveau de sa création. Il est en effet très difficile d'atteindre des température très proche du zéro absolu.

2.3.7 N fermions indépendants (gaz de Fermi)

Lorsque l'on travaille avec N fermions, l'état total se doit d'être antisymétrique (principe d'exclusion de Pauli). Ils vont alors occuper les N fermiers niveaux, jusqu'à l'énergie de Fermi (correspondant au dernier état occupé)

$$\sum_{i=0}^{N-1} e_i \quad (2.72)$$

Lorsqu'on considère une température très basse, ces fermions vont former un *gaz de fermi*. La question est alors de savoir : quelle est cette température minimale à atteindre. Il s'agit d'une théorie entière dont nous n'allons ici qu'aborder les aspects principaux.

Considérons une boîte 3D de taille L dans laquelle nous allons compter le nombre de niveaux d'énergie présentes. Les "compter" étant difficile, on va approximer que la somme sur les particules jusqu'au niveau de Fermi vaut à peu près le nombre d'énergie. Dans un formulaire, on peut trouver que

$$\rho \approx \frac{(2s+1)}{6\pi^2} \left(\frac{\hat{p}_F}{\hbar} \right)^3 \quad (2.73)$$

où s est le spin et \hat{p}_F l'impulsion de Pauli. L'énergie est elle donnée par

$$\varepsilon_F = \frac{\hat{p}_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 \rho}{2s+1} \right)^{2/3} \quad (2.74)$$

Celle-ci grandit comme une fonction de puissance 2/3 de la densité. Si on calcule l'énergie de Fermi pour un métal, on trouve

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{6\pi^2 \rho}{2} \right)^{2/3} \approx 2 - 3 \text{ eV} \quad (2.75)$$

où $s = \frac{1}{2}$, nous travaillons avec le gaz électronique des électrons. L'énergie thermique à température ambiante est donnée par $\varepsilon_{th} = k_B T_{room}$ est vaut 0.025 eV. Ainsi, un gaz d'électron dans un métal est une bonne approximation d'un gaz de Fermi : on pourra utiliser cette théorie en physique du solide, pour les semi-conducteurs,... Ceci trouve aussi des applications en astrophysique : on peut voir une naine blanche comme un gros gaz de Fermi : l'énergie de Fermi correspond à une certaine pression qui empêche l'étoile de s'effondrer sur elle même (à cause d'une immense densité) et lui confère donc une certaine stabilité.

2.3.8 Émission stimulée, effet laser

Pour conclure le chapitre, nous allons montrer que le fait de travailler avec des bosons est responsable de l'émission stimulée : la propriété symétrique de ceux-ci est donc fondamentale à cette application.

Nous n'allons ici pas faire une vraie modélisation des lasers, mais établir un modèle qui, bien qu'assez simple, montre la nécessité de travailler avec des bosons. Soit l'Hamiltonien et la fonction perturbation totale

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}^{(i)}, \quad \hat{V} = \sum_{i=1}^N v^{(i)} \quad (2.76)$$

Nous allons lui appliquer une perturbation temporelle. Mais avant, rappelons-nous la règle d'or de Fermi

$$\mathbb{P}_{trans} \propto |\langle initial | \hat{V} | final \rangle|^2 \quad (2.77)$$

La probabilité est donc liée à l'élément de matrice. Deux choses à considérer

1. On s'intéresse à la probabilité d'avoir une transition d'une particule vers un état excité

$$\mathbb{P}_{trans} \propto |\langle \phi_k | \hat{v} | \phi_l \rangle|^2 \quad (2.78)$$

où l'on utilise ici \hat{v} , n'ayant qu'une particule.

2. On s'intéresse au cas où N bosons occupent déjà l'état final : nous avons donc un total de $N + 1$ bosons (1 dans l'état initial et N dans l'état final).

On peut ainsi écrire l'état initial de notre système

$$\begin{aligned} |\psi_{initial}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N+1}} & |\phi_k\rangle_1 |\phi_l\rangle_2 \dots |\phi_l\rangle_{N+1} \\ & + |\phi_l\rangle_1 |\phi_k\rangle_2 \dots |\phi_l\rangle_{N+1} \\ & \dots \\ & + |\phi_l\rangle_1 |\phi_l\rangle_2 \dots |\phi_k\rangle_{N+1} \end{aligned} \quad (2.79)$$

Tous les cas possibles sont ainsi pris en compte (on remarque que la diagonale n'est formé que de l'état initial). Pour l'état final de notre système, tout est dans le niveau excité

$$|\psi_{final}\rangle = |\phi_l\rangle_1 |\phi_l\rangle_2 \dots |\phi_l\rangle_{N+1} \quad (2.80)$$

Calculons la probabilité de transition grâce à la règle de Fermi. Calculons pour ça l'élément de matrice $\langle initial | \hat{V} | final \rangle$ mais seulement pour un élément

$$\langle \phi_k | \underbrace{\langle \phi_l \rangle \dots \langle \phi_l \rangle}_N \hat{v} \underbrace{|\psi_l\rangle |\psi_l\rangle \dots |\psi_l\rangle}_{N+1} = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \langle \phi_k | \hat{v} | \psi_l \rangle \quad (2.81)$$

Il faut pondérer cette probabilité par le fait que nous avons un total de $N + 1$ états au total. Nous avons donc

$$\langle initial | \hat{V} | final \rangle = (N+1) \frac{1}{\sqrt{N+1}} \langle \phi_k | \hat{v} | \psi_l \rangle = \sqrt{N+1} \langle \phi_k | \hat{v} | \psi_l \rangle \quad (2.82)$$

Où encore

$$\langle initial | \hat{V} | final \rangle = (N+1) |v_{kl}|^2 \quad (2.83)$$

La probabilité de transition est donc proportionnelle à

$$\mathbb{P}_{trans} \propto \underbrace{|v_{kl}|^2}_{(*)} + \underbrace{N|v_{kl}|^2}_{(**)} \quad (2.84)$$

où $(*)$ correspond à de l'émission spontanée et $(**)$ à de l'émission stimulée : le fait de travailler avec des bosons est responsable de cette émission stimulée, il est donc obligatoire de travailler avec ces-derniers.

Chapitre 3

Seconde quantification

Considérons un état $|\psi\rangle$ et un opérateur \hat{A} . Nous avons précédemment discuté de l'image de Schrödinger et d'Heisenberg mais dans les deux cas, nous avons à notre disposition un vecteur d'état et un observable.

Pour la seconde quantification, nous allons uniquement nous baser sur les opérateurs linéaires, mais aussi les opérateurs de création et d'annihilation. Ce formalisme a plusieurs avantages : il prend compte "automatiquement" du fait que la fonction soit symétrique ou non, il s'utilise de la même façon que l'on travaille avec des bosons et des fermions mais aussi il est possible de faire varier le nombre de particules N sans recommencer tous les calculs : \hat{N} devient un observable (grosse différence par rapport à la première quantification). Notons que ce formalisme convient très bien au traitement des champs et des particules identiques.

Commençons par définir un ensemble de N état

$$\{|i\rangle\} = \{|1\rangle, |2\rangle, \dots\} \quad (3.1)$$

Adoptons une notation efficace :

$$|i_1, i_2, \dots, i_N\rangle \equiv |i_1\rangle_1 |i_2\rangle_2 \dots |i_N\rangle_N \quad (3.2)$$

où i_N correspond ici à la N^e particule dans un état N . Nous formons donc une "liste" qui nous informe sur quelle particule occupe quel état. Pour former un état totalement symétrique ou anti-symétrique, il suffit d'y appliquer \hat{S}_\pm :

$$\hat{S}_\pm |i_1, i_2, \dots, i_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum (-1)^p \hat{p} \quad (3.3)$$

Si on applique l'opérateur permutation à ceci

$$\hat{P}\hat{S}_\pm |i_1, i_2, \dots, i_N\rangle = (\pm 1)^p \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum (-1)^p \hat{p} \quad (3.4)$$

Ceci dépend de la parité : si l'on considère des fermions, nous aurons l'apparition d'un signe négatif. Cet objet à la propriété d'être totalement symétrique ou totalement antisymétrique.

Considérons que dans notre liste d'états occupés, le quatrième niveau est occupé par deux particules (la particule 3 et la particule 4)

Inclure schéma cours 4, sous (21)

On définit le nombre d'occupation $n_i = m$ comme le nombre de particule dans un état $|i\rangle$. Le nombre de termes distincts est donné par

$$\frac{N!}{n_1!n_2!\dots} \quad (3.5)$$

Ceci signifie que lorsque l'on écrit l'état totalement symétrique des bosons, le pré-facteur devient

$$|\psi_{N,boson}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_1!n_2!\dots}} \hat{S}_+ |i_1, i_2, \dots, i_N\rangle \quad (3.6)$$

et pour les fermions

$$|\psi_{N,fermion}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_1!n_2!\dots}} \hat{S}_- |i_1, i_2, \dots, i_N\rangle \quad (3.7)$$

La subtilité est au niveau du nombre d'occupation qui ne peut valoir que 0 ou 1 pour les fermions ($n_i = 0, 1$) et tout pour les bosons ($n_i = 0, 1, 2, \dots$).

3.1 Système de N bosons

3.1.1 Espace de Fock, opérateurs création/annihilation, opérateur nombre

Espace de Fock

Toute l'idée est que lorsque l'on considère un système de N bosons, nous n'allons pas le décrire comme nous l'avons fait avec notre notation efficace. A la place, nous allons lister les orbitales et renseigner, pour chacune d'entre-elles, quelles particules les occupent.

$$\text{Etat de Fock} \equiv |n_1, n_2, \dots\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{n_1! \dots n_N!}} \hat{S}_+ |i_1\rangle_1 |i_2\rangle_2 \dots |i_N\rangle_N \quad (3.8)$$

△ A gauche, le numéro désigne les orbitales (il y en a une infinité, d'où les \dots). Par contre, le numéro du membre de droite correspond à la particules (que nous avons en nombre fini, N). Nous avons comme contrainte ($n_i = 0, 1, \dots$)

$$\sum_i n_i = N \quad (3.9)$$

L'ensemble de tous les états de Fock forme l'espace de Fock : ceci forme une base complète d'espaces complètement symétrique. Cette base est donc complètement symétrique.

Considérons deux états de Fock, chacun caractérisé par une liste d'orbitale. Ces états sont bien orthogonaux

$$\langle n_1, n_2, \dots | n'_1, n'_2, \dots \rangle = \delta_{n_1, n'_1} \delta_{n_2, n'_2} \dots \quad (3.10)$$

Nous avons également la relation de fermeture

$$\sum_{n_1, n_2} |n_1, n_2, \dots\rangle \langle n_1, n_2, \dots| = \hat{1} \quad (3.11)$$

3.1.2 Opérateur création

L'opérateur création se note \hat{a}_i^\dagger où la présence du dagger se justifie par le fait que son conjugué sera l'opérateur d'annihilation. Par définition

$$\hat{a}_i^\dagger |n_1 \dots n_i \dots\rangle = \sqrt{n_i + 1} |n_1 \dots n_i + 1 \dots\rangle \quad (3.12)$$

Regardons ce qu'est l'adjoint de cet opérateur afin d'obtenir l'expression de l'opérateur d'annihilation. Focalisons-nous, comme pour la définition, sur l'orbitale i

$$\langle \dots n'_i \dots | \hat{a}_i = \sqrt{n'_i + 1} \langle \dots n'_i + 1 \dots | \quad (3.13)$$

Fermons cette relation

$$\begin{aligned} \langle \dots n'_i \dots | \hat{a}_i | \dots n_i \dots \rangle &= \sqrt{n'_i + 1} \underbrace{\langle \dots n'_i + 1 \dots | \hat{a}_i | \dots n_i \dots \rangle}_{\delta_{n_i, n_i+1}} \\ &= \sqrt{n_i} \delta_{n_i, n_i+1} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Si l'on effectue une somme, celle-ci commencera à 1. Dès lors¹, n'_i commence à $n_i - 1$

$$\hat{a}_i | \dots n_i \dots \rangle = \sum_{n'_i=0} \underbrace{|\dots n'_i \dots \rangle \langle \dots n'_i \dots | \hat{a}_i | \dots n_i \dots \rangle}_{\text{si } n_i=0: \sqrt{n_i} \delta_{n_i, n'_i+1}} \quad (3.15)$$

On appelle ceci l'opérateur d'annihilation. On peut compléter notre définition (**possible confusion**) :

$$\hat{a}_i | \dots n_i \dots \rangle = \begin{cases} \sqrt{n_i} | \dots n_i - 1 \dots \rangle & \text{si } n_i \geq 1 \\ 0 & \text{si } n_i = 0 \end{cases} \quad (3.16)$$

Nos deux opérateurs sont alors défini comme

$$\begin{cases} \hat{a}_i^\dagger | n_1 \dots n_i \dots \rangle &= \sqrt{n_i + 1} | n_1 \dots n_i + 1 \dots \rangle \\ \hat{a}_i | n_1 \dots n_i \dots \rangle &= \sqrt{n_i} | \dots n_i - 1 \dots \rangle \quad (n_i \geq 1) \end{cases} \quad (3.17)$$

3.1.3 Relation de commutations

Trois relations de commutations sont particulièrement intéressantes

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j] = 0, \quad [\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger] = 0, \quad [\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] = \delta_{i,j} \quad (3.18)$$

On voit donc que l'on peut créer ou annihiler deux particules dans l'ordre que l'on souhaite mais ce n'est pas le cas si on souhaite en créer une pour ensuite l'annihiler. Montrons la première commutation

$$\begin{aligned} \hat{a}_i \hat{a}_j | \dots n_i \dots n_j \dots \rangle &= \hat{a}_i \sqrt{n_j} | \dots n_i \dots n_j - 1 \dots \rangle \\ &= \sqrt{n_i} \sqrt{n_j} | \dots n_i - 1 \dots n_j - 1 \dots \rangle \\ &= \hat{a}_j \hat{a}_i | \dots n_i \dots n_j \dots \rangle \end{aligned} \quad (3.19)$$

La deuxième commutation est une conséquence directe de la première. En effet

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j]^\dagger = [\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger] = 0 \quad (3.20)$$

Intéressons-nous maintenant à la troisième relation. Dans le cas où $i \neq j$

$$\begin{aligned} \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger | \dots n_i \dots n_j \dots \rangle &= \hat{a}_i \sqrt{n_j + 1} | \dots n_i \dots n_j + 1 \dots \rangle \\ &= \sqrt{n_i + 1} \sqrt{n_j + 1} | \dots n_i + 1 \dots n_j + 1 \dots \rangle \\ &= \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i | \dots n_i \dots n_j + 1 \dots \rangle \end{aligned} \quad (3.21)$$

Le seul cas intéressant est donc celui où $i = j$. Soit pour une orbitale

$$\begin{aligned} (\hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i) | \dots n_i \dots \rangle &= \hat{a}_i \sqrt{n_i + 1} | \dots n_i + 1 \dots \rangle - \hat{a}_i^\dagger \sqrt{n_i} | \dots n_i - 1 \dots \rangle \\ &= \sqrt{n_i + 1} \sqrt{n_i + 1} | \dots n_i \dots \rangle - \sqrt{n_i} \sqrt{n_i} | \dots n_i \dots \rangle \\ &= | \dots n_i \dots \rangle \end{aligned} \quad (3.22)$$

d'où $\hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i = \hat{1}$. Ce résultat est fondamental pour la seconde quantification.

1. Éclaircir

3.1.4 Écriture générale d'un état à N bosons et des opérateurs à 1 et 2 corps

Reprenons nos deux opérateurs

$$\begin{cases} \hat{a}_i^\dagger |n_1 \dots n_i \dots\rangle &= \sqrt{n_i + 1} |n_1 \dots n_i + 1 \dots\rangle \\ \hat{a}_i |n_1 \dots n_i \dots\rangle &= \sqrt{n_i} |\dots n_i - 1 \dots\rangle \end{cases} \quad (n_i \geq 1) \quad (3.23)$$

Ce qui nous intéresse avec ceux-ci, c'est qu'ils permettent de décrire tous les états complètement symétriques. Définissons l'**état bosonique du vide** (bosonic vacuum state)

$$|0\rangle \equiv |0, 0, 0, \dots\rangle \quad (3.24)$$

Dans le cas où nous avons une particule bosonique, l'application de l'opérateur création donne

$$\hat{a}_i^\dagger |0\rangle = |0, 0, \dots, 0, 1, 0, \dots\rangle \quad (3.25)$$

où le 1 apparaît à la i^e composante. Si nous avons maintenant deux particules bosoniques :

$$\begin{aligned} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger |0\rangle &= |0 \dots 0 1 0 \dots 0 1 0 \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{\dots}} \hat{S}_+ |\dots\rangle |\dots\rangle \dots |\dots\rangle \\ &= \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger |0\rangle \end{aligned} \quad (3.26)$$

où les deux 1 occupent respectivement la i^e et la j^e composante. Nous avons ici fait apparaître l'opérateur symétriser pour insister sur le fait que cette forme est complètement symétrique. Même si cela n'apparaît pas explicitement la symétrie est cachée derrière le fait que $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger |0\rangle = \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger |0\rangle$.

Imaginons que deux bosons occupent le niveau i . On peut décrire un tel état comme

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}_i^\dagger)^2 |0\rangle = \underline{|0 \dots 0 2 0 \dots\rangle} \quad (3.27)$$

Ce qui est important à remarquer c'est que $\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}_i^\dagger)^2$ caractérise complètement l'état souligné ci-dessus. Si on s'intéresse à une orbitale en particulier

$$\left. \begin{aligned} \hat{a}^\dagger |n\rangle &= \sqrt{n+1} |n+1\rangle \\ \hat{a}^\dagger |n-1\rangle &= \sqrt{n} |n\rangle \end{aligned} \right\} \rightarrow |n\rangle = \frac{\hat{a}^\dagger}{\sqrt{n}} \quad (3.28)$$

Voyons ce que donne l'application de cette nouvelle forme

$$\begin{aligned} |0\rangle & \\ |1\rangle &= \frac{\hat{a}^\dagger}{\sqrt{1}} |0\rangle \\ |2\rangle &= \frac{\hat{a}^\dagger}{\sqrt{2}} \frac{\hat{a}^\dagger}{\sqrt{1}} |0\rangle \\ |3\rangle &= \frac{\hat{a}^\dagger}{\sqrt{3}} \frac{\hat{a}^\dagger}{\sqrt{2}} \frac{\hat{a}^\dagger}{\sqrt{1}} |0\rangle \\ &\vdots \\ |n\rangle &= \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle \end{aligned} \quad (3.29)$$

Ceci nous permet de décrire complètement un état en fonction de ces opérateurs. Un état bosonique totalement général s'exprime alors comme

$$|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_1!n_2!n_3!\dots}} (\hat{a}_1^\dagger)^{n_1} (\hat{a}_2^\dagger)^{n_2} (\hat{a}_3^\dagger)^{n_3} \dots |0\rangle \quad (3.30)$$

Ceci n'est donc rien d'autre qu'une façon très générale de noter l'état d'un système de n bosons, totalement en fonction de l'opérateur de création. Pour terminer notre description, nous devons encore introduire un opérateur : l'**opérateur nombre**. Celui-ci se définit

$$\hat{n}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \quad (3.31)$$

La mesure de cet observable donne (valeur propre) le nombre de bosons occupant l'orbitale i . Ceci est facile à vérifier

$$\hat{n}_i |\dots n_i \dots\rangle = \hat{a}_i^\dagger \sqrt{n_i} |\dots n_i - 1 \dots\rangle = \sqrt{n_i} \sqrt{n_i} |\dots n_i \dots\rangle = n_i |\dots n_i \dots\rangle \quad (3.32)$$

où n_i est la valeur propre associée à la fonction propre $|\dots n_i \dots\rangle$. On définit de façon claire l'opérateur **nombre total**

$$\hat{N} = \sum_i n_i = \sum_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \quad (3.33)$$

Avec la première quantification, il fallait fixer dès le début le nombre de particules puis résoudre le problème avec ce nombre fixé. Ce n'est plus le cas ici : montrons-le en considérant un problème assez simple. Soit l'Hamiltonien de N particules

$$\hat{H} = \sum_{\alpha}^N \hat{h}^{(\alpha)} \quad (3.34)$$

Pour chaque particule, nous pouvons diagonaliser :

$$\hat{h} |i\rangle = \varepsilon_i |i\rangle \quad (3.35)$$

Avec la seconde quantification, cette Hamiltonien peut s'écrire (ceci sera justifié plus tard)

$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i \hat{n}_i \quad (3.36)$$

où n_i est le nombre de particules correspondant à une énergie ε_i . Ceci est cohérent avec le fait que l'Hamiltonien est bien l'opérateur énergie totale.

Expression générale pour un corps

On définit un opérateur de corps que l'on nomme \hat{T} et qui peut être une énergie cinétique, un Hamiltonien,...

$$\hat{T} = \hat{t}^{(1)} + \hat{t}^{(2)} + \dots + \hat{t}^{(N)} = \sum_{\alpha=1}^N t^{(\alpha)} \quad \text{e.g.} \quad t^{(\alpha)} = \begin{cases} p_{\alpha}^2/2m \\ V(\vec{r}_{\alpha}) \\ \dots \end{cases} \quad (3.37)$$

Cet "opérateur un corps" est écrit dans une certaine base $\{|i\rangle\}$: utilisons la relation de fermeture pour obtenir

$$\begin{aligned} \hat{t} &= \sum_{ij} |i\rangle \overbrace{\langle i| \hat{t} |j\rangle}^{t_{ij}} \langle j| \\ &= \sum_{ij} t_{ij} |i\rangle \langle j| \end{aligned} \quad (3.38)$$

Donc, l'opérateur total s'écrit

$$\hat{T} = \sum_{\alpha=1}^N t_{ij} |i\rangle_{\alpha} \langle j| \quad (3.39)$$

La première sommation somme sur les particules et la seconde sur les différents états (il n'y a pas de valeurs au dessus du Σ : ayant un nombre infini d'orbitale, c'est l'infini). Ce qui est fondamental, c'est que t_{ij} n'est pas dépendant de α .

Physiquement, tout opérateur agissant sur N particules bosoniques indiscernables doit être symétrique, cela ne dépend pas d'une dénomination arbitraire des particules : l'observable \hat{T} doit être symétrique à l'échange des particules. Or, tous les $t^{(\alpha)}$ correspondent à un même opérateur pour toutes les particules du système. Par hypothèse que les particules sont identiques, il n'y a pas de sens que les éléments t puissent être différents et donc pas de sens que les éléments de matrices puissent être différents d'une particule à une autre.

Nous pouvons dès lors le permuter :

$$\hat{T} = \sum_{ij} t_{ij} \overbrace{\sum_{\alpha=1}^N |i\rangle_{\alpha} \langle i|}^? \quad (3.40)$$

Il nous reste à déterminer comment écrire cet opérateur en terme de seconde quantification. Pour se faire, nous allons regarder comment celui-ci agit sur un état de Fock. Si nous parvenons ensuite à généraliser à n'importe quel état de Fock, nous l'aurons complètement caractérisé

$$\left(\sum_{\alpha=1}^N |i\rangle_{\alpha} \langle j| \right) |\dots n_i \dots n_j \dots\rangle \quad (3.41)$$

où $|i\rangle_{\alpha} \langle j|$ agit bien entendu sur les deux états. Par définition d'un état de Fock, si $n \neq j$

$$\left(\sum_{\alpha=1}^N |i\rangle_{\alpha} \langle j| \right) \sqrt{\dots n_i \dots n_j \dots} \hat{S}_+ |i_1\rangle_1 |i_2\rangle_2 \dots |i_N\rangle_N \quad (3.42)$$

Ceci n'est qu'un "liste" des particules renseignant que la particule 1 occupe l'état i_1, \dots . L'opérateur $|i\rangle_{\alpha} \langle j|$ est symétrique et nous savons que \hat{S}_+ commute avec tout opérateur symétrique. Dès lors

$$\sqrt{\dots n_i \dots n_j \dots} \hat{S}_+ \left(\sum_{\alpha=1}^N |i\rangle_{\alpha} \langle j| \right) |i_1\rangle_1 |i_2\rangle_2 \dots |i_N\rangle_N \quad (3.43)$$

Nous savons que sur toutes les particules, n_j d'entre-elles occupent l'état j : il y aura n_j terme de contribution égale. Chaque terme de cette sommation correspond alors à un α . Ceci nous donne lieu à plusieurs termes distincts mais il n'y a pas lieu de s'y intéresser : cela donnera le même état de Fock après application de \hat{S}_+ :

$$\frac{\hat{S}_+}{\sqrt{\dots n_i! \dots n_j! \dots}} \left[\underbrace{|i'_1\rangle |i'_2\rangle \dots |i'_N\rangle + |i''_1\rangle \dots |i''_N\rangle + \dots}_{N \text{ termes}} \right] \quad (3.44)$$

Chaque état entre crochet n'est pas symétrique, mais la forme finale, elle, l'est bien. On peut appliquer la définition d'un espace de Fock pour obtenir

$$\frac{1}{\sqrt{\dots n_i \dots n_j \dots}} n_j \sqrt{\dots (n_i + 1)! \dots (n_j + 1)!} |\dots n_i + 1 \dots n_j - 1 \dots\rangle \quad (3.45)$$

où $\sqrt{\dots(n_i+1)!\dots(n_j+1)!}$ est le pré-facteur venant de la définition de l'état de Fock. En simplifiant les factorielles

$$\sqrt{\frac{n_i+1}{n_j}} n_j |\dots n_i+1 \dots n_j-1 \dots\rangle \quad (3.46)$$

Dès lors

$$\left(\sum_{\alpha=1}^N |i\rangle_{\alpha} \langle j| \right) |\dots n_i \dots n_j \dots\rangle = \sqrt{n_i+1} \sqrt{n_j} |\dots n_i+1 \dots n_j-1 \dots\rangle \quad (3.47)$$

Si l'on se souvient de comment agit l'opérateur \hat{a}^{\dagger} sur un état de Fock, on peut dire que cette dernière expression est équivalente à

$$\hat{a}_i^{\dagger} \hat{a}_j^{\dagger} |\dots n_i \dots n_j \dots\rangle \quad (3.48)$$

Nous avons donc prouvé que

$$\sum_{\alpha=1}^N |i\rangle_{\alpha} \langle j| = \hat{a}_i^{\dagger} \hat{a}_j^{\dagger} \quad (3.49)$$

Ce qui définit notre opérateur jusqu'ici inconnu. Regardons maintenant le cas où $i = j$. Il nous faut calculer

$$\left(\sum_{\alpha=1}^N |i\rangle_{\alpha} \langle i| \right) |\dots n_i \dots\rangle = n_i |\dots n_i \dots\rangle = \hat{a}_i^{\dagger} \hat{a}_i |\dots n_i \dots\rangle \quad (3.50)$$

Cette opérateur nous liste donc le nombre de particules en prenant comme valeur n_i ou 0.

Dans le cadre de la seconde quantification, notre opérateur s'écrit alors

$$\hat{T} = \sum_{ij} t_{ij} \hat{a}_i^{\dagger} \hat{a}_j \quad \text{où} \quad t_{ij} = \langle i | \hat{T} | j \rangle \quad (3.51)$$

Tentons maintenant de justifier notre précédent exemple. Nous avons à calculer l'élément de matrice suivant où $t_{ij} = h_{ij}$

$$h_{ij} = \langle i | \hat{h} | j \rangle = \varepsilon_i \delta_{ij} \quad (3.52)$$

Dans notre cas, $\hat{T} = \hat{H}$:

$$\hat{H} = \sum_{ij} \varepsilon_i \delta_{ij} \hat{a}_i^{\dagger} \hat{a}_i = \sum_i \varepsilon_i \hat{a}_i^{\dagger} \hat{a}_i \quad (3.53)$$

Ce qui justifie le résultat précédemment annoncé.

Expression générale pour deux corps

Tout ce que nous avons fait va se généraliser assez naturellement :

$$\hat{F} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha < \beta}^N \hat{f}(\alpha, \beta) \quad \text{e.g.} \quad \hat{f}^{(\alpha, \beta)} = V(r_{\alpha}^{\vec{}} - r_{\beta}^{\vec{}}) \quad (3.54)$$

à l'aide de la relation de fermeture, on peut écrire (quadruple somme)

$$\hat{f} = \sum_{ijkl} |ij\rangle \langle ij| \underbrace{\hat{f} |kl\rangle \langle kl|}_{f_{ij,kl}} \quad (3.55)$$

où

$$f_{ij,kl} = \iint dx dy \phi_i^*(x) \phi_j^*(x) f(x, y) \phi_k(x) \phi_l(y) \quad (3.56)$$

Nous avons alors

$$\hat{F} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^N \sum_{ijkl} f_{ij,kl} \left(|i\rangle_\alpha \langle k| \otimes |j\rangle_\beta \langle l| \right) \quad (3.57)$$

En permutant

$$\hat{F} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} f_{ij,kl} \underbrace{\left(\sum_{\alpha \neq \beta}^N |i\rangle_\alpha \langle k| \otimes |j\rangle_\beta \langle l| \right)}_{\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l} \quad (3.58)$$

Il est possible d'écrire chaque opérateur dans une forme compacte : le t_{ij} précédemment obtenu devient $f_{ij,kl}$, le reste bien de la symétrie d'état. Conventionnellement, on préfère noter

$$\hat{F} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij | \hat{f} | kl \rangle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_k \quad (3.59)$$

Ce raisonnement peut se suivre pour les fermions, mais cette dernière expression ne serait pas égale à la précédente (anti-symétrie).

3.2 Système de N fermions

3.2.1 Espace de Fock, opérateurs création/annihilation, opérateur nombre

Comme nous travaillons avec des Fermions, il nous faut une anti-symétrie générale

$$\hat{S}_- |i_1\rangle_1 |i_2\rangle_2 \dots |i_N\rangle_N = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p |i_1\rangle_1 |i_2\rangle_2 \dots |i_N\rangle_N \quad (3.60)$$

État de Fock

Avant toute chose, commençons par introduire la notion d'espace de Fock. Comme pour les bosons, nous dressons ici une "liste". Par définition :

$$\text{Etat de Fock} \equiv |n_1, n_2, \dots\rangle \equiv \hat{S}_- |i_1\rangle_1 |i_2\rangle_2 \dots |i_N\rangle_N \quad (3.61)$$

Cet espace de Fock contient *tout les état antisymétrique complet de m fermions*. Ces différents états forment l'espace de Fock qui est cette fois-ci totalement antisymétrique. Ces états sont bien orthogonaux

$$\langle n_1, n_2, \dots | n'_1, n'_2, \dots \rangle = \delta_{n_1, n'_1} \delta_{n_2, n'_2} \dots \quad (3.62)$$

Pour la relation de fermeture :

$$\sum_{n_1, n_2} |n_1, n_2, \dots\rangle \langle n_1, n_2, \dots| = \hat{\mathbb{I}} \quad (3.63)$$

Opérateurs de création et d'annihilation

Il n'est pas possible d'avoir plus d'un fermion par orbitale. Dès lors $(\hat{a}_i^\dagger)^2 = 0$. Nous voudrions avoir une relation du genre

$$\hat{a}_{i_1}^\dagger \hat{a}_{i_2}^\dagger \dots \hat{a}_{i_N}^\dagger |0\rangle = \hat{S}_- |i_1\rangle_1 |i_2\rangle_2 \dots |i_N\rangle_N \quad (3.64)$$

Voyons ce qui se produit lorsque nous inter-changeons les deux premiers éléments

$$\begin{aligned} \hat{a}_{i_2}^\dagger \hat{a}_{i_1}^\dagger \dots \hat{a}_{i_N}^\dagger |0\rangle &= \hat{S}_- |i_2\rangle_1 |i_1\rangle_2 \dots |i_N\rangle_N \\ &= -\hat{S}_- |i_1\rangle_1 |i_2\rangle_2 \dots |i_N\rangle_N \\ &= -\hat{a}_{i_1}^\dagger \hat{a}_{i_2}^\dagger \dots \hat{a}_{i_N}^\dagger |0\rangle \end{aligned} \quad (3.65)$$

Des lors

$$\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger = -\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger \quad \Leftrightarrow \quad \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger + \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = 0 \quad (3.66)$$

Ces opérateurs ne commutent pas, mais ils *anti-commutent* ce qui est normal car nous avons des fermions et cette propriété antisymétrique est ici recherchée. Le cas où $i = j$ est trivial

$$2\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i^\dagger = 0 \quad \Leftrightarrow \quad (\hat{a}_i^\dagger)^2 = 0 \quad (3.67)$$

On souhaiterait avoir une forme similaire à celle obtenue pour les bosons afin de pouvoir les traiter de la même façon

$$\langle \dots n_i \dots n_j \dots | = (\hat{a}_1^\dagger)^{n_1} (\hat{a}_2^\dagger)^{n_2} \dots |0\rangle \quad (3.68)$$

où $|0\rangle \equiv |0, 0, 0, \dots\rangle$ l'**état fermique du vide** (fermion vacuum state). Comme nous savons que $n_i = 0, 1 \forall i$ (où i désigne une orbitale), nous pouvons décrire l'application de l'opérateur création sur un état de Fock

$$\hat{a}_i^\dagger |\dots n_i \dots\rangle = (1 - n_i)(-1)^{\sum_{j<i} n_j} |\dots n_i + 1 \dots\rangle \quad (3.69)$$

où le $(-1)^{\sum_{j<i} n_j}$ est du à l'anti-commutateur : si nous avons $\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_3^\dagger |0\rangle = |1010\dots\rangle$ et que nous voulons créer un fermion dans la quatrième orbitale, on veut noter $\hat{a}_4^\dagger \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_1^\dagger$ mais ceci n'est pas un état de Fock, la définition n'est pas respectée. Il nous faut donc évaluer une double permutation pour le mettre à la "bonne place" : $\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_4^\dagger |0\rangle = |10110\dots\rangle$: ce nombre de permutation donne un signe positif s'il est pair et négatif sinon (comme nous avons vu ci-dessous) et c'est ce qui est pris en compte avec ce facteur².

Il nous faut maintenant définir l'opérateur d'annihilation. Prenons pour ça le conjugué

$$\langle \dots n'_i \dots | \hat{a}_i = (1 - n_i)(-1)^{\sum_{j<i} n'_j} \langle \dots n'_i + 1 \dots | \quad (3.70)$$

Refermons cette relation

$$\langle \dots n'_i \dots | \hat{a}_i |\dots n_i \dots\rangle = (1 - n_i)(-1)^{\sum_{j<i} n'_j} \delta_{n'_i+1, n_i} \quad (3.71)$$

En appliquant l'opérateur d'annihilation à un état de Fock et en appliquant la relation de fermeture, on voit apparaître la relation que nous venons d'obtenir

$$\hat{a}_i |\dots n_i \dots\rangle = \sum_{n'_i=0} |\dots n'_i \dots\rangle \underbrace{\langle \dots n'_i \dots | \hat{a}_i |\dots n_i \dots\rangle}_{(1-n_i)(-1)^{\sum_{j<i} n'_j} \delta_{n'_i+1, n_i}} \quad (3.72)$$

2. Voir schéma cours 5 sous (24)

Or, si

$$\begin{cases} n_i = 0 & \rightarrow 0 \\ n_i = 1 & \rightarrow (-1)^{\sum_{j<i} n_j} |\dots n_i - 1 \dots\rangle \end{cases} \quad (3.73)$$

Dès lors

$$\hat{a}_i |\dots n_i \dots\rangle = n_i (-1)^{\sum_{j<i} n_j} |\dots n_i - 1 \dots\rangle \quad (3.74)$$

3.2.2 Relations d'anti-commutation

Les relations sont les mêmes que pour les bosons, à l'exception du fait que nous utilisons ici l'anticommutateur

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = 0, \quad \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = 0, \quad \{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} = \delta_{ij} \quad (3.75)$$

Prouvons la première relation. Si $i = j$, nous avons trivialement $(\hat{a}_i)^2 = 0$. Pour $i \neq j$

$$\begin{cases} \hat{a}_i \hat{a}_j |\dots n_i \dots n_j \dots\rangle = n_i n_j (\pm 1) |\dots n_j - 1 \dots n_j - 1\rangle = -\hat{a}_j \hat{a}_i |\dots n_i \dots n_j \dots\rangle \\ \hat{a}_j \hat{a}_i |\dots n_i \dots n_j \dots\rangle = n_j n_i (\pm 1) |\dots n_j - 1 \dots n_j - 1\rangle \end{cases} \quad (3.76)$$

Le résultat est immédiat. Le second anti-commutateur est un résultat immédiat ce ce-dernier. Prouvons alors la troisième relation

$$\begin{aligned} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i |\dots n_i \dots\rangle &= n_i |\dots n_i \dots\rangle \\ \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger |\dots n_i \dots\rangle &= (1 - n_i) |\dots n_i \dots\rangle \end{aligned} \quad (3.77)$$

Le "préfacteur" de la première relation vaut 1 si l'on a un fermion et 0 sinon alors que pour la seconde, ce préfacteur vaut 0 en présence de fermion et inversement. En sommant ces deux relation, on fait apparaître l'anti-commutateur

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_i^\dagger\} |\dots n_i \dots\rangle = 1 |\dots n_i \dots\rangle \quad \forall \text{Fock state} \quad (3.78)$$

On en tire que

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_i^\dagger\} = \mathbb{I} \quad (3.79)$$

3.2.3 Écriture générale d'un état à N fermions et des opérateurs à 1 et 2 corps

Reprenons notre opérateur nombre. Pour les bosons, nous l'avions défini

$$\hat{n}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \quad (3.80)$$

Appliquons cet opérateur à un état de Fock (on ne s'intéresse ici qu'à l'orbitale i)

$$\begin{aligned} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i |\dots n_i \dots\rangle &= \hat{a}_i^\dagger n_i (-1)^{\sum_{j<i} n_j} |\dots n_i - 1 \dots\rangle \\ &= (1(n_i - 1)) (-1)^{\sum_{j<i} n_j} n_i (-1)^{\sum_{j<i} n_j} |\dots n_i \dots\rangle \\ &= (2 - n_i) n_i |\dots n_i \dots\rangle \\ &= 2n_i - \underbrace{n_i^2}_{n_i} |\dots n_i \dots\rangle \\ &= n_i |\dots n_i \dots\rangle \end{aligned} \quad (3.81)$$

car $n_i = 0, 1$. Ce résultat est donc également applicable aux fermions. On peut définir semblablement l'opérateur nombre total

$$\hat{N} = \sum_i \hat{n}_i \quad (3.82)$$

Opérateur à un corps

De façon similaire au cas bosonique, nous pouvons écrire

$$\hat{T} = \sum_{ij} \langle i | t | j \rangle \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j \quad (3.83)$$

Opérateur à deux corps

De même pour l'opérateur à deux corps

$$\hat{F} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle i, j | \hat{f} | k, l \rangle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_k \quad (3.84)$$

Si ici nous interchangeons exemple $\hat{a}_l \hat{a}_k$ un signe négatif apparaîtra du au fait que ces deux opérateurs anticommulent. Ce formalisme est très élégant car \hat{N} et \hat{F} peuvent être arbitraire les bosons/fermions se traitent de façon identique.

Chapitre 4

Méthodes de résolution approchée du problème à N corps

Bien souvent, il n'est pas possible de calculer de façon exacte les problèmes à N corps ; il va falloir recourir à des méthodes d'approximations. L'une de ces méthodes est la "Density Fonctionnal Theory" (DFT). Avec celle-ci, une fonctionnelle $\rho_e(\vec{r})$ est créée : celle-ci sera vue comme une fonction de l'énergie qu'il faudra minimiser. Une autre approche, que nous allons maintenant découvrir, est celle du champ moyen.

4.1 Modèle à champ moyen (self-consistant)

L'idée est que l'on considère chaque électron dans un champ qui correspond à l'attraction des nucléons mais aussi la répulsion de tous les autres électrons. Ainsi, chaque électron est indépendant dans son "champ propre" qui prend compte les interactions des autres. Deux grandes méthodes utilisent ce modèle : la méthode d'Hartree (non utilisé aujourd'hui mais pédagogiquement intéressant pour introduire la suivante) et la méthode d'Hartree-Fock. Il s'agit de deux méthodes variationnelles pour laquelle nous allons maintenant faire un bref rappel.

4.1.1 Rappels : problèmes à N corps, méthode variationnelle

Problème à N corps

L'Hamiltonien que nous avons à traiter est

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \hat{H}_i + \sum_{i>j}^N V_{ij} \quad \text{où} \quad \begin{cases} \hat{H}_i &= \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \\ \hat{V}_{ij} &= \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \end{cases} \quad (4.1)$$

où Z est le nombre atomique (soit le nombre d'électrons), \hat{H}_i contient le terme de répulsion du noyau et \hat{V}_{ij} contient la répulsion entre les électrons. Ceci donne lieu à une fonction d'onde $\psi(1, 2, \dots, Z)$ totalement antisymétrique.

Afin d'interpréter de champ moyen, nous pouvons ré-écrire l'Hamiltonien comme (ajout et suppression du même terme)

$$\hat{H} = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + V(\vec{r}_i) \right) + \underbrace{\sum_i \left(\sum_{j>i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - V(\vec{r}_i) \right)}_{\approx 0} \quad (4.2)$$

Le but sera alors d'approcher $V(\vec{r}_i)$.

Méthode variationnelle

Soit W , une fonctionnelle du *ket* $|\phi\rangle$

$$W[|\phi\rangle] = \frac{\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle}, \quad \Leftrightarrow \quad \min_{|\phi\rangle} W[|\phi\rangle] = E_0 \quad (4.3)$$

Le théorème de Ritz nous informe que cette fonctionnelle est stationnaire pour tous les états propres :

$$\delta W[|\phi\rangle] = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \hat{H}|\phi\rangle = E|\phi\rangle \quad (4.4)$$

Nous allons extrémiser sous la contrainte de normalisation à l'aide des multiplicateurs de Lagrange

$$\begin{aligned} \delta[\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle - E\langle\phi|\phi\rangle] &= 0 \\ \Leftrightarrow \langle\delta\phi|\hat{H}|\phi\rangle + \langle\phi|\hat{H}|\delta\phi\rangle - E\langle\delta\phi|\phi\rangle - E\langle\phi|\delta\phi\rangle &= 0 \\ \Leftrightarrow \langle\delta\phi|\hat{H} - E|\phi\rangle + \langle\phi|\hat{H} - E|\delta\phi\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (4.5)$$

où nous avons utilisé le fait que \hat{H} et E permutent. Considérons le conjugué de cette expression : celui-ci doit être valable $\forall |\delta\phi\rangle$:

$$\langle\delta\phi|\hat{H} - E|\phi\rangle + \langle\delta\phi|\hat{H} - E|\phi\rangle^* \quad \forall |\phi\rangle \quad (4.6)$$

où \hat{H} est hermitien. Ceci étant vrai $\forall |\phi\rangle$, procédons au changement de variable $|\delta\phi\rangle = i|\delta\phi\rangle$

$$-i\langle\delta\phi|\hat{H} - E|\phi\rangle + i\langle\delta\phi|\hat{H} - E|\phi\rangle^* \quad \forall |\phi\rangle \quad (4.7)$$

Après division par $-i$

$$-\langle\delta\phi|\hat{H} - E|\phi\rangle + \langle\delta\phi|\hat{H} - E|\phi\rangle^* \quad \forall |\phi\rangle \quad (4.8)$$

Comme (4.6) et (4.8) sont valable $\forall |\phi\rangle$, nous pouvons les sommer. On en tire que ($\forall |\phi\rangle$)

$$\langle\delta\phi|\hat{H} - E|\phi\rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad \hat{H}|\phi\rangle = E|\phi\rangle \quad (4.9)$$

Ce résultat nous montre qu'il n'est pas nécessaire de tenir compte du complexe conjugué, celui-ci n'étant plus présent dans cette dernière expression.

Hartree et Hartree-Fock

La seule différence entre ces deux méthodes se situe dans la façon d'écrire. Pour Hartree la fonction d'essai est un produit d'état (non symétrique, car fermions)

$$|\psi\rangle = |\dots\rangle |\dots\rangle \dots |\dots\rangle \quad (4.10)$$

Alors que pour Hartree-Fock $|\psi\rangle$ est écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

4.1.2 Méthode de Hartree

Pour cette méthode, on considère que

$$\psi(1, 2, \dots) = \phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_N(N) \quad (4.11)$$

où

$$\phi_i(i) = \phi_i(\vec{r}_i)\chi(n_i) \quad \rightarrow \quad \phi_i(\vec{r}_i) \quad (4.12)$$

Nous ne tenons pas compte du spin ici afin d'alléger le formalisme.

Comme discuté dans la précédente sous-section, nous allons maximiser sous contrainte de normalisation sauf que cette fois nous n'avons plus une, mais N contraintes, chacune des fonction du produit devant être normalisés : nous avons N fonctions d'onde

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \phi_1 \phi_2 \dots \phi_N | \sum_i \hat{H}_i + \sum_{i>j} V_{ij} | \phi_1 \phi_2 \dots \phi_N \rangle \quad (4.13)$$

La première sommation peut facilement se résoudre, ne portant que sur i ¹

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_i \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle + \sum_{i>j} \langle \phi_i \phi_j | V_{ij} | \phi_i \phi_j \rangle \quad (4.14)$$

Dans la base position, ceci est équivalent à

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_i \int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \right) \phi_i(\vec{r}) + \sum_{ij} \int d\vec{r} d\vec{r}' \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}') \quad (4.15)$$

Le terme souligné porte le nom d'**intégrale de Coulomb** qui est parfois notée

$$J_{ij} = \iint d\vec{r} d\vec{r}' |\phi_i(\vec{r})|^2 |\phi_j(\vec{r}')|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4.16)$$

Revenons à notre fonction de Lagrange

$$\delta \left[\langle \hat{H} \rangle - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \langle \phi_i | \phi_i \rangle \right] = 0 \quad (4.17)$$

Nous avons montré précédemment que le terme du complexe conjugué se simplifiait : il n'est nécessaire d'appliquer la différentiation uniquement sur le *bra*

$$\sum_i \langle \delta \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle + \sum_{j<i} \langle \delta \phi_i \phi_j | \hat{V} | \phi_i \phi_j \rangle + \sum_{j<i} \langle \phi_i \delta \phi_j | \hat{V} | \phi_i \phi_j \rangle - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \langle \phi_i | \phi_i \rangle + \underbrace{\text{c.c.}}_{\text{inutile}} = 0 \quad \forall |\delta \phi_i \rangle \quad (4.18)$$

Le terme de potentiel peut être ré-écrit (en utilisant sa symétrie et la permutation d'indices)

$$\sum_{j<i} \langle \phi_i \delta \phi_j | \hat{V} | \phi_i \phi_j \rangle = \sum_{j>i} \langle \phi_j \delta \phi_i | \hat{V} | \phi_j \phi_i \rangle = \sum_{j>i} \langle \delta \phi_i \phi_j | \hat{V} | \phi_i \phi_j \rangle \quad (4.19)$$

On peut alors ré-écrire l'équation comme

$$\sum_i \langle \delta \phi_i | \hat{J} | \phi_i \rangle + \sum_{j \neq i} \langle \delta \phi_i \phi_j | V | \phi_i \phi_j \rangle - \sum_i \varepsilon_i \langle \delta \phi_i | \phi_i \rangle = 0 \quad (4.20)$$

1. Pas d'indice i sur \hat{H} car celui-ci doit être symétrique et il est forcément le même pour toutes les fonctions propres.

Nous obtenons alors N équations de Schrödinger, une pour chaque $\langle \delta\phi_i |$. Comme ceci doit être vrai $\forall i$, nous pouvons dire que²

$$\forall i : \quad \hat{H} |\phi_i\rangle + \sum_{j \neq i} \langle \bullet \phi_j | V | \phi_i \phi_j \rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle = 0 \quad (4.21)$$

où \bullet est une notation efficace pour dire que l'on n'a pas "fermé" la première particule (voir note en bas de page). On observe un terme additionnel (?). Le système de Hartree va ainsi être un système de N équations

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \right) \phi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \phi_j^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}') \quad (4.22)$$

où $\phi_j^*(\vec{r}')$ correspond à la probabilité que l'électron j soit en \vec{r}' . On peut encore écrire

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} + \underbrace{\sum_{i \neq j} \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\phi_j(\vec{r}')|}_{\equiv V_i(\vec{r})} \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (4.23)$$

où $\frac{Ze^2}{r}$ est le terme de répulsion du noyau et $\frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\phi_j(\vec{r}')|$ le terme de répulsion entre électron. Comme nous l'avions annoncé, tout se déroule exactement comme si les électrons ne sont pas couplés et que chacun d'entre eux "existe seul dans son champ moyen" constitué de la répulsion du noyau et des autres électrons³. Le point clé est que $V_i(\vec{r})$ est auto-constituant. En effet, nous avons besoin de résoudre Schrödinger pour chaque électron et pour se faire, il faut connaître V_i et pour cela il est nécessaire de connaître ϕ_j qui est inconnu. On va alors procéder par itération en partant d'un état initial pour chaque électron

$$|\phi_1^{\text{init}}\rangle |\phi_2^{\text{init}}\rangle \dots \rightarrow V_1(\vec{r}) V_2(\vec{r}) \dots \rightarrow |\phi_1\rangle |\phi_2\rangle \dots \quad (4.24)$$

Se faisant, on pourra calculer les N potentiels, résoudre Schrödinger, trouver un ϕ_i et recommencer le processus jusqu'à observer une convergence.

Si l'on procède à une mesure expérimentale du spectre avec cette méthode, on se rend rapidement compte qu'il y a une légère divergence entre la théorie et la pratique et ceci parce qu'il "manque un terme" à cette relation. Comme nous l'avions annoncé, la méthode de Hartree n'est présentée ici que dans le but (pédagogique) d'introduire une méthode plus cohérente, celle d'Hartree-Fock.

4.1.3 Méthode de Hartree-Fock

La fonction est également totalement antisymétrique mais donnée cette fois par un déterminant de Slater

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \dots & \phi_1(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (4.25)$$

où le spin est également négligé. Comme pour la méthode d'Hartree, nous allons utiliser la méthode des extréma de Lagrange. L'idée est identique, l'expression de la valeur moyenne de

2. On "se débarrasse" des $\langle \delta\phi_i |$.

3. On parle parfois de "screening effect".

\hat{H} sera cependant plus compliquée. On va aussi utiliser la méthode des extrema de Lagrange. L'idée est la même mais la valeur moyenne de \hat{H} sera plus compliquée

$$\langle \hat{H} \rangle = \left\{ \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p \left\langle p_{(1)}, p_{(2)} \dots p_{(n)} \right| \right\} \left(\sum_i^N \hat{H}_i + \sum_{i>j}^{\frac{N(N-1)}{2}} V_{ij} \right) \left\{ \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p^N (-1)^p \left| p_{(1)}, p_{(2)} \dots p_{(n)} \right\rangle \right\} \quad (4.26)$$

où $\left| p_{(1)}, p_{(2)} \dots p_{(n)} \right\rangle$ est donnée par le déterminant de Slater.

Nous allons regarder le terme "un corps" numéro i en considérant pour l'instant seulement le \hat{H}_i . Il peut y avoir toute sorte de permutation dans le *bra* et le *ket* mais si celles-ci ne sont pas identiques, cela donnera zéro. Les seules contributions viendront du cas où le *bra* est bien le vecteur dual du *ket* associé

$$\frac{1}{N!} \sum_p \left\langle p_{(1)}, p_{(2)} \dots p_{(n)} \right| \hat{H}_i \left| p_{(1)}, p_{(2)} \dots p_{(n)} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_j \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_j \rangle \quad (4.27)$$

Ceci peut également être interpréter comme le fait de regarder, pour toutes les permutations, la valeur moyenne de l'énergie de la particule numéro i . Ici nous avons regardé seulement pour la particule i mais si l'on s'intéresse au "full one body term" nous aurons alors N termes :

$$\sum_j \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_j \rangle \quad (4.28)$$

La façon de traiter l'anti-symétrie ne diffère en rien pour le terme à un corps⁴. Ce qui va changer, c'est le terme à deux corps.

Considérons un terme donné (i, j fixé). V_{ij} n'agit que sur l'électron i et j

$$\frac{1}{N!} \sum_p \left\langle p_{(1)}, p_{(2)} \dots p_{(n)} \right| V_{ij} \{ |\text{same}\rangle - |\text{échange } i \leftrightarrow j\rangle \} \quad (4.29)$$

où $|\text{same}\rangle$ rappelle que le seul terme qui survit est celui dont les permutations seront identiques. Ceci est fait pour i et j mais ce n'est qu'une dénomination arbitraire qui peut bien sûr être échangée. Le signe négatif nous vient de l'anti-symétrie

4. Ceci est rassurant, celui-ci étant identique dans les deux méthodes

Terme à deux corps

Rappelons l'expression de ce terme

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (\langle \phi_i \phi_j | V | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | V | \phi_j \phi_i \rangle) \quad (4.30)$$

Afin d'adopter une écriture similaire à la forme traditionnelle suivante

$$\langle H \rangle = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.31)$$

où

$$H_i \equiv \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle \quad (4.32)$$

Pour se faire, nous devons poser

$$\begin{cases} J_{ij} \equiv \langle \phi_i \phi_j | V | \phi_i \phi_j \rangle & \text{Coulomb integral} \\ K_{ij} = \langle \phi_i \phi_j | V | \phi_j \phi_i \rangle & \text{Exchange integral} \end{cases} \quad (4.33)$$

où l'on retrouve bien l'*intégrale de Coulomb* comme dans la méthode d'Hartree mais également un terme supplémentaire : l'*intégrale d'échange*⁵ qui ne peut **pas** être considéré comme une interaction car l'Hamiltonien est identique à celui du cas précédent.

Nous pouvons maintenant passer à la méthode des extrema de Lagrange avec notre nouvelle définition de \hat{H}

$$\delta \left[\langle H \rangle - \sum_{i=1}^N c_i \langle \phi_i | \phi_i \rangle \right] = 0 \quad (4.34)$$

Effectuons

$$\begin{aligned} & \sum \langle \delta \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \langle \delta \phi_i \phi_j | U | \phi_i \phi_j \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \langle \sqrt{\phi_i} \phi_j | V | \phi_j \phi_i \rangle \\ & - \sum_i \varepsilon_i \langle \delta \phi_i | V | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \langle \phi_i \delta \phi_j | V | \phi_i \phi_j \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \langle \phi_i \delta \phi_j | \phi_j \phi_i \rangle, \quad \forall |\delta \phi\rangle, |\delta\rangle \end{aligned} \quad (4.35)$$

où nous avons utilisé la symétrie du potentiel

$$\hat{V} \text{ symétrique : } \langle \phi_j \delta \phi_i | V | \phi_j \phi_i \rangle = \langle \delta \phi_i \phi_j | V | \phi_i \phi_j \rangle \quad (4.36)$$

Comme précédemment⁶, nous avons une équation par i

$$\forall i : H(\phi_i) + \sum_{j \neq i} \langle \bullet \phi_j | V | \phi_i \phi_j \rangle - \sum_{j \neq i} \langle \bullet \phi_j | V | \phi_j \phi_i \rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle \quad (4.37)$$

5. C'est ce terme qui corrigera les défauts du spectre obtenu par la méthode d'Hartree.

6. Et nous adoptons la même notation efficace que précédemment avec \bullet .

Nous pouvons rendre cette expression plus spécifique en considérant dans le cas d'un atome

$$\forall i : \left(-\frac{\hbar^2 \Delta^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \right) \phi_i(\vec{r}) + \overbrace{\left[\sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \phi_j(\vec{r})^* \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}') |\phi_j(\vec{r})|^2 \right]}^{V(\vec{r})} - \left\{ \begin{aligned} & \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \phi_j^*(\vec{r}) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}') \\ & \underbrace{\int d\vec{r}' \left[\sum_{j \neq i} \phi_j^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}') \right] \phi_i(\vec{r}')}_{V(\vec{r}, \vec{r}')} \end{aligned} \right\} \quad (4.38)$$

où le terme soustrait est le *terme d'échange*, où $V(\vec{r})$ vient de la répulsion dans le nuage électronique : il s'agit d'un potentiel *local*. Par contre, $V(\vec{r}, \vec{r}')$ est un potentiel *non-local* car il est fonction de \vec{r}' c'est-à-dire qu'il dépend de toutes les autres positions⁷.

Nous avons, comme précédemment, N équations de Schrödinger (pas d'interactions entre électrons, nous faisons toujours l'hypothèse d'un champ d'interaction moyen). Il n'est pas possible de tout résoudre en une fois, mais de la résoudre pour chaque ϕ_i . Or, cette équation est couplée : nous devons donc la résoudre par itération comme précédemment, l'équation est également auto-consistante.

Fin

7. On comprend bien que $V(\vec{r})$ est bien local, il ne dépend que de la valeur en un point unique et non de tous les autres également.