



ECOLE
POLYTECHNIQUE
DE BRUXELLES

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

SYNTHÈSE

Mécanique quantique II

PHYS-H-401

Auteur :
Nicolas ENGLEBERT

Professeur :
Nicolas CERF

Année 2015 - 2016

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 fermions indépendants (gaz de Fermi) | 21 |
| 2.3.7 | N bosons indépendants (condensats de Bose Einstein) | 21 |
| 2.3.8 | Émission stimulée, effet laser | 21 |

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 $i\hbar$

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

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

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

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

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

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 fautive

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

Pour le montrer, considérons la matrice densité associée 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 traduites dans le cadre de la mécanique quantique.

A. ENSEMBLE MICRO-CANONIQUE

Soit 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

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

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 :

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

A 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 $\langle \phi_1 | x | \phi_1 \rangle = \langle \phi_0 | x | \phi_0 \rangle = 0$: 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. $\hat{P}_{12}^2 = \hat{\mathbb{I}}$ (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 : $\hat{P}_{12} \hat{P}_{12}^{-1} = \hat{\mathbb{I}}$
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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{cases} 1 & \rightarrow p(1) \\ 2 & \rightarrow p(2) \\ \vdots & \\ N & \rightarrow p(N) \end{cases}, \quad \mathcal{E}_p = (-1)^p = \pm 1 \quad (2.49)$$

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

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

2.3.6 N fermions indépendants (gaz de Fermi)

2.3.7 N bosons indépendants (condensats de Bose Einstein)

2.3.8 Émission stimulée, effet laser