

Chapitre 4

Cours #4 : oscillateur harmonique, perturbations, deuxième quantification (exemple du champ électromagnétique)

4.1 Oscillateur harmonique en mécanique quantique et énergie du vide

4.1.1 Oscillateur harmonique et son spectre

Définition de l'oscillateur harmonique

L'oscillateur harmonique est un des systèmes exactement soluble de la mécanique quantique. Il est bien sûr intéressant de l'étudier à ce titre, mais on va voir qu'il a des applications très concrètes. La première est l'étude d'un système quantique autour d'une position d'équilibre.

En effet, aussi complexe que puisse être le potentiel $V(x)$ global dans lequel évolue un système quantique, localement, autour d'une position d'équilibre, x_e , il est toujours possible d'approximer V au voisinage de

x_e par une parabole puisque

$$V(x) = V(x_e) + (x - x_e) V'(x_e) + \frac{1}{2}(x - x_e)^2 V''(x_e) + O(x - x_e)^3. \quad (4.1)$$

Or, comme x_e est une position d'équilibre, cela signifie que $V'(x_e) = 0$ et puisque V n'est défini qu'à une constante près, on peut tout à fait, sans perte de généralité, redéfinir le niveau zéro de l'énergie en posant $V(x_e) = 0$. Ainsi, au voisinage d'un équilibre,

$$V(x) \approx \frac{1}{2}(x - x_e)^2 V''(x_e) = \frac{1}{2} K X^2, \quad (4.2)$$

où l'on a appelé $K = V''(x_e)$, qui correspond à la raideur du ressort équivalent, et $X = x - x_e$ qui correspond à la déviation à la position d'équilibre.

La valeur de K n'est pas simple à déterminer théoriquement mais on peut tout à fait la déterminer expérimentalement comme on le verra au TD4 dans le cas de l'étude des mouvements de vibration de la molécule de monoxyde de carbone (CO).

L'Hamiltonien d'un tel système harmonique est donc $H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2} K X^2$ que l'on réécrit souvent de la façon suivante

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 X^2, \quad (4.3)$$

en posant $K = m \omega^2$ où ω , ainsi défini, correspond à la pulsation naturelle d'oscillation de l'oscillateur de raideur K et de masse m . Il ne faut pas oublier, bien évidemment, que

$$[X, P] = i\hbar. \quad (4.4)$$

On sait qu'il est tout à fait possible de résoudre le problème aux valeurs propres de ce Hamiltonien en cherchant les fonctions d'ondes solutions de $\frac{1}{2m} \Delta \Psi_n(x) + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \Psi_n(x) = E_n \Psi_n(x)$. Cette façon analytique permet de déterminer l'expression des $\Psi_n(x)$, qui est rarement d'une grande utilité.

On va, ici, revoir la méthode algébrique, beaucoup plus élégante mais surtout beaucoup plus instructive et utile pour les applications.

Opérateurs de création et d'annihilation

On part de l'expression (4.3) que l'on peut adimensionner en posant $X = \sqrt{\hbar/m\omega} \tilde{X}$ et $P = \sqrt{\hbar m\omega} \tilde{P}$ de sorte que

$$H = \frac{1}{2} \hbar\omega (\tilde{P}^2 + \tilde{X}^2), \quad (4.5)$$

$$[\tilde{X}, \tilde{P}] = i. \quad (4.6)$$

Si on définit alors les deux opérateurs \hat{a} et \hat{a}^\dagger , respectivement opérateur d'*annihilation* et de *création*, dont on verra l'intérêt un peu plus tard, comme

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{X} + i\tilde{P}), \quad (4.7)$$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{X} - i\tilde{P}), \quad (4.8)$$

il est simple de montrer que

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} = \frac{1}{2} (\tilde{X} - i\tilde{P})(\tilde{X} + i\tilde{P}), \quad (4.9)$$

$$= \frac{1}{2} (\tilde{X}^2 + \tilde{P}^2 + i[\tilde{X}, \tilde{P}]), \quad (4.10)$$

$$= \frac{1}{2} (\tilde{X}^2 + \tilde{P}^2 - 1), \quad (4.11)$$

et de la même façon, que

$$\hat{a} \hat{a}^\dagger = \frac{1}{2} (\tilde{X}^2 + \tilde{P}^2 + 1). \quad (4.12)$$

On peut donc réécrire l'Hamiltonien de l'oscillateur harmonique (en utilisant (4.11) dans (4.5)) comme

$$H = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right), \quad (4.13)$$

et on constate (en calculant la différence entre (4.12) et (4.11)) que

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1, \quad (4.14)$$

qui est la manifestation de la relation d'incertitude de Heisenberg. On constate que c'est le "-1" qui est apparu dans l'équation (4.11), et qui vient de la non-commutation de X et P et donc du principe d'incertitude, qui est responsable du 1/2 dans l'eq.(4.13) dont on verra l'importance fondamentale dans la nature.

Spectre de l'oscillateur harmonique

Notons, comme il est d'usage, l'opérateur $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ qui est apparu dans l'Hamiltonien de l'oscillateur harmonique. Clairement, cet opérateur est hermitien puisque $\hat{N}^\dagger = \hat{N}$ [à faire en exercice]. Cet opérateur est donc diagonalisable avec des valeurs propres réelles. Il y a quelques propriétés spécifiques à \hat{N} , \hat{a} et \hat{a}^\dagger que l'on peut extraire de la section précédente :

(i) Les valeurs propres de \hat{N} sont en fait réelles, positives ou nulles ! En effet, si on note $n_\alpha \in \mathbb{R}$ et $|\Psi_\alpha\rangle$ respectivement une valeur propre de \hat{N} et le ket associé, alors

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} |\Psi_\alpha\rangle = \hat{N} |\Psi_\alpha\rangle = n_\alpha |\Psi_\alpha\rangle \quad (4.15)$$

et donc $n_\alpha = \langle \Psi_\alpha | \hat{N} | \Psi_\alpha \rangle = \langle \Psi_\alpha | \hat{a}^\dagger \hat{a} | \Psi_\alpha \rangle = |\hat{a} | \Psi_\alpha \rangle|^2 \geq 0$.

(ii) De la dernière relation, on voit que si $n_\alpha = 0$ alors forcément $\hat{a} | \Psi_\alpha \rangle = 0$. D'autres parts, en utilisant la relation de commutation (4.14) qui lie \hat{a} et \hat{a}^\dagger et l'équation aux valeurs propres (4.15), on constate que si $n_\alpha > 0$ alors $\hat{a} | \Psi_\alpha \rangle$ est vecteur propre de \hat{N} pour la valeur propre $(n_\alpha - 1)$ et $\hat{a}^\dagger | \Psi_\alpha \rangle$ est vecteur propre de \hat{N} pour la valeur propre $(n_\alpha + 1)$ [à faire en exercice].

A partir de ces deux propriétés, il est possible, de façon très élégante, de déterminer le spectre de \hat{N} et donc celui de l'Hamiltonien de l'oscillateur harmonique.

Notons $n \in \mathbb{R}^{*+}$, une valeur propre particulière strictement positive (d'après (i)) associée au vecteur propre $|\Psi\rangle$. Alors, grâce à (ii) on sait que $\hat{a} | \Psi \rangle$ est aussi vecteur propre de \hat{N} de valeur propre $n - 1$ et donc, par récurrence, que $\hat{a}^p | \Psi \rangle$ (où $p \in \mathbb{N}^*$) est vecteur propre de \hat{N} de valeur propre $n - p$. De là, on constate que si n n'est pas lui même entier, il existe une valeur de $p \in \mathbb{N}^*$ au delà de laquelle $n - p$ devient négatif. Or, on sait d'après (i) que les valeurs propres doivent être positives. En revanche, si n est lui même entier positif, on sait que lorsque $p = n$, $\hat{a}^n | \Psi \rangle$ est un vecteur propre de \hat{N} de valeur propre nulle et toutes les itérations suivantes, $\hat{a}^p | \Psi \rangle$ pour $p > n$, resteront bloquées à la valeur propre nulle. On en déduit donc, par l'absurde, qu'une valeur propre de \hat{N} est forcément entière.

Soit $|0\rangle$ le vecteur propre de \hat{N} de valeur propre 0. L'application successive de n opérateurs \hat{a}^\dagger à $|0\rangle$ (d'après (ii)) génère $|n\rangle$ qui est un vecteur propre de \hat{N} de valeur propre n , c'est à dire

$$\hat{N} |n\rangle = n |n\rangle. \quad (4.16)$$

C'est la raison pour laquelle, les énergies propres de l'Hamiltonien de l'oscillateur harmonique, sont associées aux kets propres $|n\rangle$ et valent

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (4.17)$$

où $n \in \mathbb{N}$. Le terme $1/2 \hbar \omega$ a une importance fondamentale comme on le verra par la suite dans notre vie de tous les jours. Il est du aux fluctuations du vide quantique comme nous allons le faire apparaître dans la section suivante. Le *repos complet* n'existe pas à l'échelle quantique.

Pour finir, on sait que $\hat{a} |n\rangle = c_n |n-1\rangle$. Or, $|\hat{a} |n\rangle|^2 = |c_n|^2 = \langle n | \hat{N} | n \rangle = n$ donc $c_n = \sqrt{n}$ avec le bon choix de phase. De la même façon, on sait que $\hat{a}^\dagger |n\rangle = c'_n |n+1\rangle$. Or, $|\hat{a}^\dagger |n\rangle|^2 = |c'_n|^2 = \langle n | (\hat{N} + 1) | n \rangle = n + 1$ donc $c'_n = \sqrt{n+1}$ avec le bon choix de phase. De là, on déduit

$$\hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle, \quad (4.18)$$

$$\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle. \quad (4.19)$$

4.1.2 Origine de l'énergie du vide avec les mains

Revenons à l'Hamiltonien de l'oscillateur harmonique unidimensionnel eq.(4.3). Le fait qu'il s'agisse d'un oscillateur 1D n'a pas d'influence sur le raisonnement qui suit.

Classiquement, il est tout à fait possible d'avoir $P = 0$ et $X = 0$, c'est l'oscillateur au repos à sa position d'équilibre. Maintenant, d'un point de vu quantique, appelons l'état de l'oscillateur *au repos* $|\Psi\rangle$. Cet état est tel que $\langle \Psi | \hat{X} | \Psi \rangle = \langle X \rangle = 0$ et $\langle \Psi | \hat{P} | \Psi \rangle = \langle P \rangle = 0$. On peut alors prendre le Hamiltonien (4.3) en sandwich entre $\langle \Psi |$ et $|\Psi\rangle$ et on obtient

$$\langle H \rangle = \frac{(\Delta P)^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 (\Delta X)^2, \quad (4.20)$$

où $(\Delta X)^2 = \langle \Psi | \hat{X}^2 | \Psi \rangle$, $(\Delta P)^2 = \langle \Psi | \hat{P}^2 | \Psi \rangle$ et $\langle H \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$. Or, le principe d'incertitude sur X et P impose

$$\Delta P \Delta X \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (4.21)$$

De là, on en déduit, que l'énergie moyenne d'un état quantique de l'oscillateur harmonique, quel-que soit cet état, est toujours strictement positive

(elle ne peut jamais être nulle, il n'y a pas d'état de *repos* de l'oscillateur quantique) car

$$\langle H \rangle \geq \frac{(\Delta P)^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{8} \frac{m\omega^2}{(\Delta P)^2}. \quad (4.22)$$

Il est facile de déterminer la valeur minimale du membre de droite de (4.22) [à faire en exercice] qui arrive lorsque $\Delta P = \sqrt{\hbar m \omega / 2}$ ce qui veut dire que

$$\langle H \rangle \geq \frac{\hbar \omega}{2}, \quad (4.23)$$

l'égalité n'ayant lieu que lorsque $|\Psi\rangle = |0\rangle$ comme on peut le voir sur la formule (4.17). L'énergie moyenne minimale d'un oscillateur quantique de fréquence naturelle ω n'est pas 0, comme en mécanique classique, mais elle vaut $\frac{\hbar \omega}{2} > 0$. Cette quantité, $\hbar \omega / 2$ est appelée l'énergie du vide du mode ω .

4.2 Quantification du champ électromagnétique

4.2.1 Le champ électromagnétique classique dans le vide

De prime abord, il y a une différence fondamentale entre un atome et le champ électromagnétique lorsqu'il s'agit de quantification. Le nombre d'atomes dans un système va rester constant quelque soient les conditions thermodynamiques. Cela n'est pas du tout vrai pour le rayonnement (le champ électromagnétique) : la distribution du corps noir en est la preuve. En augmentant la température, on change l'énergie des photons mais on change aussi le nombre de photons [en exercice, calculer ce nombre à l'aide de la distribution de Planck]. Le nombre de photons augmente. Il y a donc création de photons. La première quantification, que l'on a vu jusque là, ne s'applique pas à un système dont le nombre de particules peut varier.

Afin de comprendre comment on quantifie le champ électromagnétique, revenons rapidement sur sa description classique afin de remarquer que les oscillateurs harmoniques apparaissent de façon naturelle.

Le rayonnement électromagnétique (\mathbf{E}, \mathbf{B}) est décrit par les équations de Maxwell dans le vide

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (4.24)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\partial_t \mathbf{B}, \quad (4.25)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \quad (4.26)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c^2} \partial_t \mathbf{E}. \quad (4.27)$$

De là, on peut écrire qu'il existe un potentiel scalaire Φ et un potentiel vecteur \mathbf{A} qui vérifient

$$\mathbf{E} = -\nabla \Phi - \partial_t \mathbf{A}, \quad (4.28)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad (4.29)$$

mais il n'y pas unicité de (Φ, \mathbf{A}) pour un champ électromagnétique donné. Le système (4.28-4.29) reste invariant par la symétrie de jauge, responsable de la conservation de la charge électrique, qui transforme Φ et \mathbf{A} de la façon suivante

$$\Phi' = \Phi - \partial_t \Lambda, \quad (4.30)$$

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \Lambda, \quad (4.31)$$

et cela quelque soit le champ scalaire Λ . Fixer la jauge, consiste à imposer une équation scalaire supplémentaire sur les champs Φ et \mathbf{A} . Il existe une infinité de façons de fixer la jauge mais un certain nombre sont plus pratiques que d'autres. Celle qui va nous intéresser ici est la jauge de Coulomb qui consiste à imposer que

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0. \quad (4.32)$$

Dans cette jauge, on montre que $\Phi = 0$ car la divergence de (4.28) donne

$$\Delta \Phi = -\partial_t (\nabla \cdot \mathbf{A}) = 0. \quad (4.33)$$

En imposant les condition de $\Phi = 0$ à l'infini, l'équation de Laplace sur Φ impose que

$$\Phi = 0 \quad (4.34)$$

partout. Dans la jauge de Coulomb, le champ électromagnétique peut être décrit par le seul potentiel vecteur \mathbf{A} de la façon suivante

$$\mathbf{E} = -\partial_t \mathbf{A}, \quad (4.35)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (4.36)$$

Les équations de Maxwell se réduisent donc à

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0, \quad (4.37)$$

$$\frac{1}{c^2} \partial_t^2 \mathbf{A} - \nabla^2 \mathbf{A} = 0. \quad (4.38)$$

La solution la plus générale de cette équation d'onde (avec la condition d'orthogonalité) est donc

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \sum_{\mathbf{k}, s} \left(A_{\mathbf{k}, s}(t) e^{+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + A_{\mathbf{k}, s}^*(t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \right) \mathbf{u}_{\mathbf{k}, s}, \quad (4.39)$$

où les $\mathbf{u}_{\mathbf{k}, s}$ sont des vecteurs perpendiculaires à \mathbf{k} , afin de satisfaire à la condition $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, et où les $A_{\mathbf{k}, s}(t)$ doivent vérifier

$$\ddot{A}_{\mathbf{k}, s}(t) + \omega_k^2 A_{\mathbf{k}, s}(t) = 0. \quad (4.40)$$

La solution générale peut donc se réduire à

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \sum_{\mathbf{k}, s} \left(A_{\mathbf{k}, s} e^{+i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + \omega_k t)} + A_{\mathbf{k}, s}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + \omega_k t)} \right) \mathbf{u}_{\mathbf{k}, s}, \quad (4.41)$$

mais on va continuer à utiliser la solution (4.39) dans la suite pour faire apparaître de façon plus claire les oscillateurs harmoniques dans le champ électromagnétique se propageant dans le vide qui, jusqu'à présent, sont encore bien cachés !

Pour chaque \mathbf{k} , les vecteurs $\mathbf{u}_{\mathbf{k}, s}$ sont au nombre de 2 (nombre de vecteurs qu'il faut pour former une base d'un espace de dimension 2, le plan perpendiculaire à \mathbf{k}). Cela signifie que s court sur 2 valeurs qui sont les deux polarisations du champ électromagnétique.

La forme générale du champ électromagnétique est donc

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = - \sum_{\mathbf{k}, s} \left(\dot{A}_{\mathbf{k}, s}(t) e^{+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + \dot{A}_{\mathbf{k}, s}^*(t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \right) \mathbf{u}_{\mathbf{k}, s}, \quad (4.42)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{x}, t) = i \sum_{\mathbf{k}, s} \left(A_{\mathbf{k}, s}(t) e^{+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} - A_{\mathbf{k}, s}^*(t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \right) \mathbf{k} \times \mathbf{u}_{\mathbf{k}, s}. \quad (4.43)$$

L'énergie contenue dans le champ électromagnétique sur tout l'espace est donnée classiquement par

$$H = \int d^3\mathbf{x} \left(\frac{\varepsilon_0}{2} \mathbf{E}^2 + \frac{1}{2\mu_0} \mathbf{B}^2 \right). \quad (4.44)$$

C'est cette énergie, que l'on a appelée H à dessein, qui va devenir le hamiltonien du champ électromagnétique. Pour déterminer son expression en fonction des $A_{\mathbf{k},s}$, on injecte les expressions (4.42-4.43) dans le hamiltonien (4.44). Pour mener les calculs à bout, il y a un ingrédient essentiel à garder en tête :

$$\int d^3\mathbf{x} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{k}). \quad (4.45)$$

Les intégrations en volume des \mathbf{E}^2 et \mathbf{B}^2 font apparaître des $\delta^3(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)$ ou des $\delta^3(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$, et après quelques calculs simples mais un peu longs (faits en classe et à retravailler à la maison), on trouve

$$H = \frac{\varepsilon_0}{2} (2\pi)^3 \times 4 \sum_{\mathbf{k},s} \left(|\dot{A}_{\mathbf{k},s}(t)|^2 + \omega_k^2 |A_{\mathbf{k},s}(t)|^2 \right). \quad (4.46)$$

On peut alors écrire les fonctions complexes du temps $A_{\mathbf{k},s}$ comme la somme de leur partie réelle et imaginaire de sorte que

$$A_{\mathbf{k},s}(t) = A_{\mathbf{k},s}^{(r)}(t) + i A_{\mathbf{k},s}^{(i)}(t) \quad (4.47)$$

où les fonctions $A_{\mathbf{k},s}^{(r)}, A_{\mathbf{k},s}^{(i)} \in \mathbb{R}$. Le hamiltonien précédent se transforme alors comme

$$H_{\text{EM}} = 2\varepsilon_0 (2\pi)^3 \sum_{\mathbf{k},s} \left((\dot{A}_{\mathbf{k},s}^{(r)}(t))^2 + \omega_k^2 (A_{\mathbf{k},s}^{(r)}(t))^2 \right) + \left((\dot{A}_{\mathbf{k},s}^{(i)}(t))^2 + \omega_k^2 (A_{\mathbf{k},s}^{(i)}(t))^2 \right), \quad (4.48)$$

on l'on reconnaît le hamiltonien d'une somme infinie (sur \mathbf{k}) d'oscillateurs harmoniques qui ne portent plus, ici, sur la position et la vitesse mais sur l'amplitude du champ \mathbf{A} (équivalent de la position) et sa dérivée temporelle $\dot{\mathbf{A}}$ (équivalent de la vitesse ou de la quantité de mouvement). Pour voir l'analogie de façon plus évidente, on peut faire apparaître l'équivalent de la position q et de la quantité de mouvement $p = \dot{q}$ qui donnent dans le cas de l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique (OH) classique

$$H_{\text{OH}} = \frac{1}{2} \dot{q}^2 + \frac{1}{2} \omega^2 q^2. \quad (4.49)$$

Ainsi, si l'on pose

$$A_{\mathbf{k},s}^{(r/i)}(t) = \frac{Q_{\mathbf{k},s}^{(r/i)}(t)}{2\sqrt{\varepsilon_0} (2\pi)^3}, \quad (4.50)$$

$$\dot{A}_{\mathbf{k},s}^{(r/i)}(t) = \frac{P_{\mathbf{k},s}^{(r/i)}(t)}{2\sqrt{\varepsilon_0} (2\pi)^3}, \quad (4.51)$$

on trouve

$$H_{\text{EM}} = \sum_{\mathbf{k},s} \left(\frac{1}{2} (P_{\mathbf{k},s}^{(r)}(t))^2 + \frac{1}{2} \omega_k^2 (Q_{\mathbf{k},s}^{(r)}(t))^2 \right) + \left(\frac{1}{2} (P_{\mathbf{k},s}^{(i)}(t))^2 + \frac{1}{2} \omega_k^2 (Q_{\mathbf{k},s}^{(i)}(t))^2 \right), \quad (4.52)$$

dont la quantification a été faite à la section précédente sur l'oscillateur harmonique classique.

4.2.2 Seconde quantification et espace de Fock : application au champ électromagnétique

Afin de retrouver la même quantification que l'oscillateur harmonique, il faut dans un premier temps élever les $P \propto \dot{A}$ et $Q \propto A$ du champ électromagnétique au rang d'opérateurs comme on l'a fait en première quantification.

On impose ensuite l'hypothèse de non-commutation de P et Q , pour que ces variables soient soumises au principe d'incertitude, c'est à dire

$$[Q_{\mathbf{k},s}^{(r/i)}, P_{\mathbf{k},s}^{(r/i)}] = i\hbar. \quad (4.53)$$

Sous ces hypothèses, on a donc

$$\hat{H}_{\text{EM}} = \sum_{\mathbf{k},s} \hbar \omega_k \left(\hat{a}_{\mathbf{k},s} \hat{a}_{\mathbf{k},s}^\dagger + \frac{1}{2} \right), \quad (4.54)$$

où, bien-sûr, on peut substituer $\sum_{\mathbf{k},s}$ par $\sum_s \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$. De même, on peut déterminer l'impulsion du champ électromagnétique, donnée par le vecteur de Poynting, qui prend la valeur classique

$$\mathbf{P}_{\text{EM}} = \int d^3\mathbf{x} \frac{\mathbf{E} \times \mathbf{B}}{2\mu_0}, \quad (4.55)$$

qui se transforme de façon quantique en

$$\hat{\mathbf{P}}_{\text{EM}} = \sum_{\mathbf{k},s} \hbar \mathbf{k} \left(\hat{a}_{\mathbf{k},s} \hat{a}_{\mathbf{k},s}^\dagger + \frac{1}{2} \right). \quad (4.56)$$

La question maintenant est de savoir sur quoi agissent les opérateurs \hat{H}_{EM} , $\hat{\mathbf{P}}_{\text{EM}}$, $\hat{a}_{\mathbf{k},s}$ et $\hat{a}_{\mathbf{k},s}^\dagger$?

Comme on l'a vu, lors de la description du spectre de l'oscillateur harmonique, les \hat{a} et \hat{a}^\dagger agissent sur les kets $|0\rangle, \dots, |n\rangle, \dots$ jusqu'à l'infini, qui correspondent au nombre de *quantas* associés à l'oscillateur harmonique de fréquence naturelle ω . Il faut rappeler que les $|0\rangle, \dots, |n\rangle, \dots$ peuvent être décrits par des fonction de x très compliquées, dans le cas de l'OH, dont, heureusement, nous n'avons absolument pas besoin de connaître la forme explicite. Seuls leurs actions sur les kets, que l'on a explicité en (4.18-4.19), est importante.

Ici, le champs électromagnétique est une somme infinie d'oscillateurs harmonique. Chacun de ces oscillateurs à une fréquence naturelle $\omega_{\mathbf{k}}$ que l'on a repéré par \mathbf{k} qui peuvent prendre toutes les directions et amplitude que lui autorisent les conditions aux limites (dues au volume dans lequel on considère le champ EM). Dans une boîte carrée de taille L , par exemple, $\mathbf{k} = 2\pi/L \mathbf{n}$ où $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3$.

Considérons, pour quelques instants, un seul de ces oscillateurs associé au vecteur d'onde \mathbf{k} (on a $\omega_{\mathbf{k}} = c k$ puisque l'on étudie le champ EM dans le vide). Les opérateurs de création et d'annihilation, resp. $\hat{a}_{\mathbf{k},s}^\dagger$ et $\hat{a}_{\mathbf{k},s}$, vont agir sur les $|0\rangle, \dots, |n\rangle, \dots$ associés à \mathbf{k} et s . Il est donc utiles de labelliser ces états par \mathbf{k} et s

$$|0_{\mathbf{k},s}\rangle, \dots, |n_{\mathbf{k},s}\rangle, \dots, \quad (4.57)$$

pour se rappeler quels opérateurs agissent sur eux. L'état $|n_{\mathbf{k},s}\rangle$ correspond à $n_{\mathbf{k},s} \in \mathbb{N}$ quantas du mode EM d'impulsion \mathbf{k} et de polarisation s .

Maintenant, ayant en tête que le champ EM est une somme infinies de ces oscillateurs, un état propres de l'hamiltonien et de l'impulsion du champ EM est donné par un produit tensoriel infini de ces états quantiques individuels d'oscillateurs

$$|\Psi\rangle_{\text{EM}} = \otimes_{\mathbf{k},s} |n_{\mathbf{k},s}\rangle, \quad (4.58)$$

et l'état quantique général du champ EM est une combinaison linéaire quelconque d'état de ce type. Cet espace abstrait est appelé espace de

Fock du nom de Vladimir Fock qui a décrit cet espace et cette méthode de quantification (appelée deuxième quantification) en 1932.

Les oscillateurs du champ EM génèrent ses excitations que l'on appelle les photons. A titre d'exemple, citons l'état du champ EM, $|n_{\mathbf{k},s}\rangle$, qui décrit un état où $n_{\mathbf{k},s} \in \mathbb{N}$ photons ont tous une même impulsion \mathbf{k} et une même polarisation s . On peut aussi citer l'état $|n_{\mathbf{k},s}\rangle \otimes |n'_{\mathbf{k}',s'}\rangle$ qui décrit un état avec $n_{\mathbf{k},s} \in \mathbb{N}$ photons d'impulsion \mathbf{k} et de polarisation s et $n'_{\mathbf{k}',s'} \in \mathbb{N}$ photons d'impulsion \mathbf{k}' et de polarisation s' . La généralisation est évidente.

4.2.3 Exemple de l'émission spontanée et stimulée et spectre du corps noir retrouvé

Dans un cours introductif à la mécanique quantique, on entend souvent dire, et c'est totalement vrai, qu'un système qui est préparé dans un état propre de l'Hamiltonien va rester dans cet état propre ad-vitam æternam à moins qu'il ne soit perturbé par une cause extérieure.

A peu près au même moment, on apprend à déterminer les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène, qui sont les états propres de son Hamiltonien. On serait tenté de se dire, et beaucoup se le disent après ces introductions, qu'un électron dans un état propre de l'Hamiltonien de l'atome d'hydrogène (supposons pour l'exemple, dans l'état 2s qui est un état excité) devrait rester dans cet état, qui est un état stationnaire, ad-vitam æternam. Or, on le sait par expérience, un électron dans un état excité (2s ou un autre) ne reste jamais très longtemps dans cet état et fini invariablement par revenir dans l'état fondamental (1s et lui seul) en émettant 1 ou plusieurs photons suivant le niveau initial dans lequel l'électron se trouvait initialement.

Où est donc le problème dans ce raisonnement, où une ou plusieurs erreurs se sont glissées, qui mène à cette conclusion absurde ?

En fait, l'Hamiltonien de l'atome d'hydrogène dont on parle dans les cours introductifs est l'Hamiltonien de la partie matière (le noyau plus les électrons) dans lequel on omet une partie fondamentale (mais plus difficile à prendre en compte dans un cours introductif) : le champ électromagnétique. Le système "atome" ne peut pas être dissocié du champ électromagnétique car les électrons sont sensibles au champ EM et les courants électroniques créent du champ EM.

Le Hamiltonien de l'atome d'hydrogène est en fait composé de trois

parties

$$H = H_{\text{mat}} + H_{\text{EM}} + H_{\text{int}}, \quad (4.59)$$

le Hamiltonien de la matière H_{mat} (que l'on apprend dans les cours introductifs, électrons, noyau et leurs interactions Coulombiennes), le Hamiltonien du champ EM, H_{EM} , que l'on a déterminé à l'eq.(4.54), et le Hamiltonien H_{int} de l'interaction entre la matière et le champ EM.

Ce dernier vient du Hamiltonien d'interaction classique $j^\mu A_\mu$ qui est responsable des termes source dans les équations de Maxwell classique où μ correspond aux quatre composantes d'espace temps $j^0 = \rho$ (est la densité de charge) qui se couple à $A_0 = V$ le potentiel électrique et où \mathbf{j} est le vecteur courant de charge qui se couple à \mathbf{A} , le potentiel vecteur. Dans la jauge de Coulomb, $V = 0$, donc le Hamiltonien d'interaction est donné par $\mathbf{j} \cdot \mathbf{A}$ que l'on peut réécrire $\frac{e}{m} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$ où \mathbf{p} est la quantité de mouvement de l'électron. Ainsi

$$H_{\text{int}} = \frac{e}{cm} \sum_{\mathbf{k},s} \left(\hat{a}_{\mathbf{k},s} A_{\mathbf{k},s} \mathbf{u}_{\mathbf{k},s} + \hat{a}_{\mathbf{k},s}^\dagger A_{\mathbf{k},s}^* \mathbf{u}_{\mathbf{k},s} \right) \cdot \mathbf{p}, \quad (4.60)$$

$$= H_{\text{abs}} + H_{\text{em}} \quad (4.61)$$

qui est la somme d'un Hamiltonien d'absorption H_{abs} (qui dépend de l'opérateur d'annihilation $\hat{a}_{\mathbf{k},s}$) et d'un Hamiltonien d'émission H_{em} (qui dépend de l'opérateur de création $\hat{a}_{\mathbf{k},s}^\dagger$).

En l'absence du Hamiltonien d'interaction, les électrons ne verraient pas le champ EM et le champ EM ne verrait pas les électrons et les deux espèces pourraient vivre librement sans se voir. Ainsi, un état propre du H_{mat} serait réellement stationnaire. Un état propre du H_{EM} (dans l'espace de Fock) serait aussi stationnaire et garderait la même quantité de photons de même nature. Le fait que $H_{\text{int}} \neq 0$ change tout !

Si on appelle $|E_n\rangle$ les états propres de H_{mat} (il s'agit des états propres bien connus de l'atome d'hydrogène avec $E_n = -13.6/n^2$ eV) et $|n_{\mathbf{k},s}\rangle$ les états stationnaires de l'espace de Fock (état à $n_{\mathbf{k},s}$ photons d'impulsion \mathbf{k} et de polarisation s), on peut donc écrire l'état fondamental de l'atome d'hydrogène

$$|E_1\rangle \otimes |0\rangle, \quad (4.62)$$

où l'électron est dans son niveau fondamental ($n=1$) et où le rayonnement est aussi dans son niveau fondamental $|0\rangle$ (avec zéro photon). Cet état est le seul vrai état stationnaire.

Étudions maintenant la transition d'un état initial $|I\rangle = |E_i\rangle \otimes |n_{\mathbf{k},s}\rangle$ vers un état final $|F\rangle = |E_f\rangle \otimes |n'_{\mathbf{k}',s'}\rangle$. On souhaite déterminer la probabilité P_{IF} de transiter de l'état initial $|I\rangle$ vers l'état final $|F\rangle$. On utilise pour cela la règle d'or de Fermi qui stipule que

$$P_{IF} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle I | H_{\text{int}} | F \rangle|^2 \delta(E_F - E_I). \quad (4.63)$$

L'élément essentiel est le calcul de l'amplitude de transition

$$\langle I | H_{\text{int}} | F \rangle = \langle n_{\mathbf{k},s} | \otimes \langle E_i | H_{\text{int}} | E_f \rangle \otimes | n'_{\mathbf{k}',s'} \rangle \quad (4.64)$$

que l'on peut expliciter en utilisant la relation (4.60). Puisque les \hat{a} et \hat{a}^\dagger n'agissent que sur les éléments $|n\rangle$ de l'espace de Fock et par sur les $|E\rangle$ et puisque $\hat{\mathbf{p}}$ n'agit que sur les $|E\rangle$ et pas sur les $|n\rangle$ on tire

$$\langle I | H_{\text{int}} | F \rangle = -\frac{e}{c m} \left[A_{\mathbf{k},s} \langle n_{\mathbf{k},s} | n'_{\mathbf{k}',s'} - 1 \rangle \sqrt{n'_{\mathbf{k}',s'}} \right. \quad (4.65)$$

$$\left. + A_{\mathbf{k},s}^* \langle n_{\mathbf{k},s} | n'_{\mathbf{k}',s'} + 1 \rangle \sqrt{n'_{\mathbf{k}',s'} + 1} \right] \langle E_i | \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k},s} | E_f \rangle. \quad (4.66)$$

De là, on constate que $\langle I | H_{\text{int}} | F \rangle$ est non nul si et seulement si

$$|n_{\mathbf{k},s}\rangle = |n'_{\mathbf{k}',s'} - 1\rangle, \quad (4.67)$$

dans le cas où on a *émission* d'un photon, ou

$$|n_{\mathbf{k},s}\rangle = |n'_{\mathbf{k}',s'} + 1\rangle, \quad (4.68)$$

dans le cas où on a *absorption* d'un photon. Dans tous les autres cas, à l'ordre le plus faible dans les perturbations (transition dipolaire), l'amplitude de transition est nulle. Ce résultat, en soit, est déjà très important. Les transitions atomiques ne se font, à l'ordre le plus bas, qu'à l'aide d'un seul photon (transition dipolaire). Il existe des transitions multi-photoniques mais qui sont à un ordre plus élevé (****).

On voit donc que les amplitudes de transition d'absorption et d'émission sont

$$P_{\text{abs}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2}{c^2 m^2} |A_{\mathbf{k},s}|^2 n_{\mathbf{k},s} |\langle E_i | \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k},s} | E_f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega), \quad (4.69)$$

$$P_{\text{em}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2}{c^2 m^2} |A_{\mathbf{k},s}|^2 (n_{\mathbf{k},s} + 1) |\langle E_i | \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k},s} | E_f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega). \quad (4.70)$$

Si initialement il n'y a aucun photon, $n_{\mathbf{k},s} = 0$, la probabilité d'absorption est nulle. En effet, sans photon pré-existant, aucun ne peut être absorbé. En revanche, il n'en n'est pas de même pour l'émission.

Même si initialement il n'y avait aucun photon, la probabilité d'émission est non-nulle. C'est typiquement ce qu'il se passe lorsqu'un atome est dans un état excité (un électron sur un niveau $n > 1$), même en l'absence de photon initialement, l'atome va se désexciter spontanément en émettant un photon. On appelle ce processus *émission spontanée*. Lorsqu'initialement le nombre de photons $n_{\mathbf{k},s} \neq 0$ une émission est possible et un photon supplémentaire apparaît. Il s'agit là du processus d'*émission stimulée*. Ainsi, si $n_{\mathbf{k},s} = 0$ c'est de l'émission spontanée et si $n_{\mathbf{k},s} > 0$ c'est de l'émission stimulée.

Maintenant, supposons qu'un matériau chauffé est à l'équilibre thermodynamique à une température T uniforme (dans tout l'échantillon). On s'attend, à l'équilibre, à avoir autant d'absorption que d'émission. Sur la transition spécifique étudiée précédemment (entre $|I\rangle$ et $|F\rangle$), cela revient à dire que

$$N_{E-} P_{\text{abs}} = N_{E+} P_{\text{em}}. \quad (4.71)$$

On en déduit donc que

$$\frac{P_{\text{abs}}}{P_{\text{em}}} = \frac{N_{E+}}{N_{E-}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}. \quad (4.72)$$

Or, $P_{\text{abs}}/P_{\text{em}} = n/(n+1)$ d'après (4.69-4.70), d'où on retrouve

$$n = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}, \quad (4.73)$$

qui est le nombre de photon de fréquence ω dans un domaine chauffé à la température T qui permet de retrouver le spectre du corps noir du chapitre 1 page 10.