

**Université Libre de Bruxelles
Faculté des Sciences
Département de Physique**

MECANIQUE QUANTIQUE

Pierre GASPARD

PHYS 026

1996-2002

Préface

Ce cours de mécanique quantique a été donné en 2e année du cursus de physique au Département de Physique de 1996 à 2002.

Partie I

Origines et fondements de la mécanique quantique

Chapitre 1

LA CONSTANTE DE PLANCK ET SES IMPLICATIONS TECHNOLOGIQUES ACTUELLES

1.1 Qu'est-ce que la mécanique quantique?

Le but de la mécanique quantique est de décrire le mouvement des particules atomiques qui composent la matière. Il s'agit d'une mécanique qui remplace la mécanique classique dans le domaine microscopique. C'est certainement la théorie qui joue le rôle le plus important en physique. Les théories relativistes restreinte et générale d'Einstein sont très souvent citées. Cependant, c'est la mécanique quantique qui a modifié de la manière la plus radicale nos conceptions du monde physique ainsi que notre vie de tous les jours. Elle est, en particulier, de très loin la plus importante par le nombre des applications qu'elle a engendrées.

La mécanique quantique est née des travaux de Heisenberg en 1925 et de Schrödinger six mois plus tard en 1926. Ces travaux ont entraîné une véritable révolution qui a probablement amené une des plus importantes accélérations continues de l'histoire des sciences.

En effet, la mécanique quantique a permis de comprendre le mouvement des électrons dans les conducteurs et les semiconducteurs (Felix Bloch 1932) ce qui a ouvert la voie vers l'invention du transistor (1948) et des ordinateurs d'aujourd'hui. C'est aussi la mécanique quantique qui est à la base du fonctionnement des lasers (1961) qui se trouvent aujourd'hui dans tous les lecteurs de CD. C'est encore la mécanique quantique qui ouvre la voie vers la physique nucléaire dans les années trentes avec l'élucidation de la structure des noyaux et de leurs réactions, ce qui permet de comprendre comment le Soleil produit son énergie. Il y a lieu de citer aussi l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (RMN) qui permet de nos jours la visualisation non-invasive de l'intérieur du corps humain, un outil précieux dans les hôpitaux. Par ailleurs, toute la chimie physique dépend de la mécanique quantique pour la compréhension des liaisons chimiques dans les molécules, les polymères ou les structures moléculaires de la biologie.

La mécanique quantique explique aussi des effets extrêmement impression-

nants comme la superconductivité ou les superfluidités qui sont observées aux basses températures. En astrophysique, elle permet aussi de comprendre la stabilité des étoiles comme les naines blanches dont elle sert à déterminer les tailles approximatives.

Le mariage, par Dirac en 1928, de la mécanique quantique avec la relativité restreinte d'Einstein a permis de découvrir l'antimatière (1931) qui est un des plus fascinants résultats de toute la physique des hautes énergies où l'on a probablement fait - grâce aux accélérateurs comme ceux du CERN - une des plus étranges découvertes avec l'observation de toute une série de particules instables formant une sorte de gigantesque puzzle qui reste un défi à l'intelligence humaine.

Chacune des grandes théories de la physique est associée à une constante universelle. Avec sa théorie de la gravitation, Newton introduisit la constante de la gravitation

$$G = 6.67259 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ sec}^{-2}, \quad (1.1)$$

qui se retrouve au centre de la relativité générale d'Einstein. Ensuite, l'unification de l'électricité et du magnétisme par Maxwell a montré que la lumière est un phénomène électromagnétique. La relativité restreinte d'Einstein a largement démontré que la vitesse de la lumière est une autre constante universelle qui détermine la structure de l'espace-temps

$$c = 299792458 \text{ m sec}^{-1}. \quad (1.2)$$

De même, la mécanique quantique est basée sur une nouvelle constante universelle qui fut introduite par Max Planck en 1900

$$h = 6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ Joule sec}. \quad (1.3)$$

Cette constante a les unités d'une action c'est-à-dire:

$$\begin{aligned} \text{action} &= \text{temps} \times \text{énergie}, \\ &= \text{longueur} \times \text{impulsion}, \\ &= \text{moment cinétique}, \\ &= \text{charge électrique} \times \text{flux magnétique}, \\ &= \dots \end{aligned} \quad (1.4)$$

On doit donc s'attendre à trouver des effets quantiques dans des phénomènes faisant intervenir de telles grandeurs. Cependant, la constante de Planck est extrêmement petite. En effet, si on déplace un kilogramme sur un mètre à une vitesse d'un mètre par seconde, on réalise un processus dont l'action est d'un Joule seconde qui est environ 10^{34} fois plus grande que la constante de Planck. On peut donc en conclure que les phénomènes quantiques concernent le mouvement

de masses environ 10^{23} fois plus petites sur des distances 10^{10} fois plus petites, ce qui caractérise le monde microscopique des atomes.

La mécanique quantique occupe donc une place fondamentale en physique et elle a permis de réaliser de très nombreuses applications technologiques car c'est véritablement la clé de la connaissance de la matière. Ce cours d'introduction devrait vous permettre de manipuler cette clé et de faire jouer la serrure.

1.2 La mécanique quantique et le progrès des technologies

La mécanique quantique concerne des phénomènes microscopiques qui sont très éloignés de la perception directe du monde physique offerte par les sens humains que sont la vue, l'ouïe, l'odorat, le goût, le toucher et notre musculature. Les yeux permettent de détecter la lumière visible mais seulement avec une résolution de l'ordre de 10^{-1} mm. Une loupe ou un microscope sont nécessaires pour observer des objets plus petits. Les oreilles nous permettent de percevoir des sons entre 20 et 20 000 Hz ainsi que des accélérations. Le nez est un senseur chimique en phase gazeuse tandis que la langue en est un en phase liquide. Notre peau appréhende la température et les états de rugosité et d'adhésion des surfaces. Nos muscles nous offrent une estimation des forces. Cependant, nos sens restent limités à la perception du monde macroscopique. Il n'est donc pas étonnant que la mise en évidence des phénomènes quantiques passe par des appareils de détection qui sont souvent de haute technologie, en particulier de nos jours. Ces appareils sophistiqués permettent d'amplifier les signaux du monde microscopique pour les révéler à nos sens.

Les développements de la mécanique quantique sont ainsi intimement liés aux progrès technologiques. C'est un fait général que les découvertes scientifiques ne deviennent possibles que lorsque la technologie atteint un niveau adéquat, mais cet aspect est devenu essentiel avec l'avènement de la physique quantique.

Au XIX^e siècle, c'est la production des basses pressions et la construction de tubes à vide qui a permis la découverte de l'électron en particulier. Au XX^e siècle, la course vers les basses températures illustre très bien ce lien entre découvertes scientifiques et progrès des techniques. La figure 1.1 montre la progression vers les basses températures au cours des années. Cette progression est d'abord marquée par la liquéfaction des gaz comme l'oxygène, l'azote, puis l'hydrogène. La liquéfaction de l'air fut suivie en 1902 par la création de l'industrie "Air Liquide" par l'ingénieur français G. Claude [1.1]. Il est à noter que les techniques de cryogénie sont devenues cruciales pour la production des propergols liquides de fusées depuis les travaux de R. H. Goddard en 1926 [1.1].

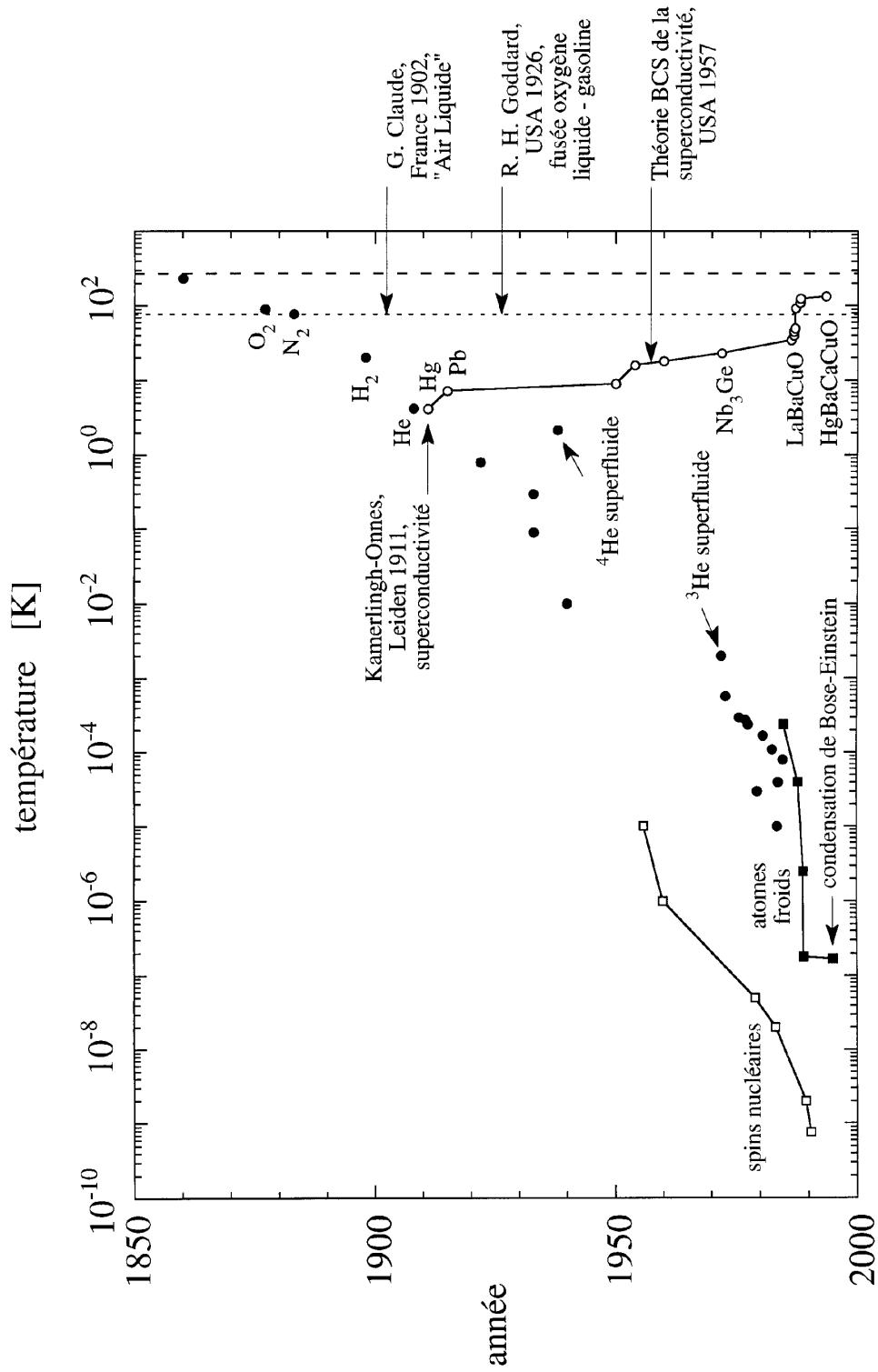


Fig. 1.1. La course vers les basses températures et vers les superconducteurs de haute température critique.

1.2. LA MÉCANIQUE QUANTIQUE ET LE PROGRÈS DES TECHNOLOGIES

Une étape essentielle vers les très basses températures fut la liquéfaction de l'hélium en 1908 par Kamerlingh-Onnes à Leiden qui allait devenir un centre de renommée internationale pour la physique des basses températures. La liquéfaction de l'hélium donna lieu en 1911 à la découverte de la superconductivité dans le mercure, encore par Kamerlingh-Onnes. Cet effet spectaculaire ne fut expliqué en détail que 46 ans plus tard en 1957 par Bardeen, Cooper, et Schrieffer aux USA [1.2]. Depuis 1911, la recherche en superconductivité s'est dirigée vers les matériaux qui deviennent superconducteurs aux plus hautes températures possibles. C'est vers 1987-88 que la température de liquéfaction de l'azote fut dépassée (en sens inverse) avec la découverte des superconducteurs de haute température critique. Cette découverte rend la superconductivité accessible à la température de liquéfaction de l'air qui est beaucoup moins coûteuse que la liquéfaction de l'hélium.

La découverte de la superconductivité en 1911 fut suivie de celle de la superfluidité à 2.17 K dans l'isotope ^4He de l'hélium par P. Kapitsa à Moscou en 1938. Plus récemment, la poursuite vers de plus basses températures de l'ordre du milliKelvin ne fut pas vaine car elle donna lieu à la découverte de la superfluidité dans l'isotope ^3He de l'hélium à Cornell (USA) en 1972 par D. D. Osheroff, R. C. Richardson, et D. M. Lee [1.3]. Cette dernière superfluidité est basée sur un mécanisme similaire à celui de la superconductivité mais elle est différente de la superfluidité dans ^4He (voir plus loin).

L'effet Hall quantique fut découvert par K. von Klitzing en 1980 [1.4] et l'effet Hall quantique fractionnaire par D. C. Tsui, H. L. Stormer et A. C. Gossard en 1982 [1.5]. Des techniques de refroidissement par laser de gaz atomiques ont permis d'atteindre des températures de l'ordre du microKelvin ce qui a valu à S. Chu, C. N. Cohen-Tannoudji et W. D. Phillips de recevoir le prix Nobel en 1997 [1.6]. Ces techniques ont directement mené à la découverte toute récente de la condensation de Bose-Einstein en 1995 dans le domaine des nanoKelvins [1.7].

Dans le cas des spins des noyaux, des températures encore plus basses peuvent être atteintes. Dans ce domaine, des phénomènes de magnétisme nucléaire ont pu être mis en évidence [1.8].

Cet exemple de la température illustre donc ce fait général que le progrès technique entraîne des découvertes scientifiques. Vers les basses températures, ce sont des effets quantiques majeurs comme la superconductivité et les superfluidités qui purent être mis en évidence. Dans ces phases quantiques de la matière, les particules qu'elles soient des électrons ou des atomes présentent une très grande cohérence à travers tout l'échantillon de sorte que si l'on agit à une extrémité de l'échantillon les particules suivent à l'autre extrémité. Cette cohérence est une caractéristique majeure des effets quantiques.

Ces dernières décennies, les technologies se sont considérablement accélérés en particulier vers le monde microscopique. A l'heure actuelle, il est ainsi possible de manipuler individuellement les atomes. Déjà dans les années 1930, le microscope électronique put surpasser la résolution de la microscopie optique [1.9]. Dans les

années 1950, le microscope à ions de Mueller fournit les premières visualisations d'atomes se déplaçant à l'extrémité d'une pointe extrêmement affinée [1.10].

Mais c'est plus récemment que le microscope électronique à effet tunnel a véritablement réalisé une percée vers la manipulation d'atomes. Ce microscope fut inventé par des chercheurs du laboratoire IBM à Zurich [1.11]. Il est représenté schématiquement sur la figure 1.2 [1.12]. Une pointe est affinée pour que son diamètre soit de l'ordre de 100 nm (10^{-7} m). Cette pointe est approchée de la surface à étudier. Son déplacement est effectué par un jeu de trois cristaux piézoélectriques. Le courant entre la pointe et la surface sert à contrôler le déplacement de sorte que la distance à la surface reste constante au cours du mouvement. Ce balayage contrôlé permet d'obtenir le relief de la surface à l'échelle atomique.

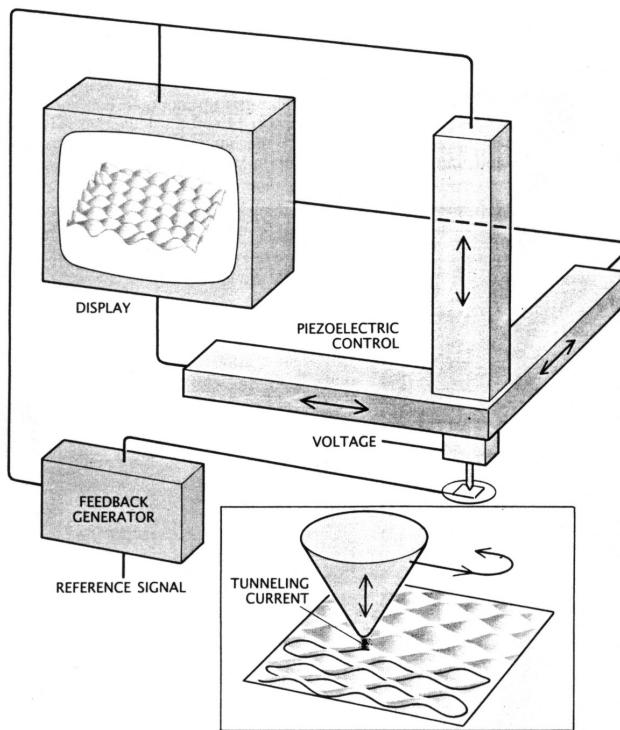


Fig. 1.2. Schéma d'un microscope électronique à effet tunnel [1.8].

Le fonctionnement de ce microscope électronique est basé sur un processus quantique fondamental appelé l'effet tunnel selon lequel les électrons peuvent se déplacer dans une région qui est classiquement interdite où leur impulsion est imaginaire, c'est-à-dire donnée par un nombre complexe pur. Cela est possible quantiquement pour autant que le chemin à parcourir soit suffisamment petit, ce qui est le cas entre la pointe de tungstène et la surface métallique étudiée (voir plus loin).

1.2. LA MÉCANIQUE QUANTIQUE ET LE PROGRÈS DES TECHNOLOGIES9

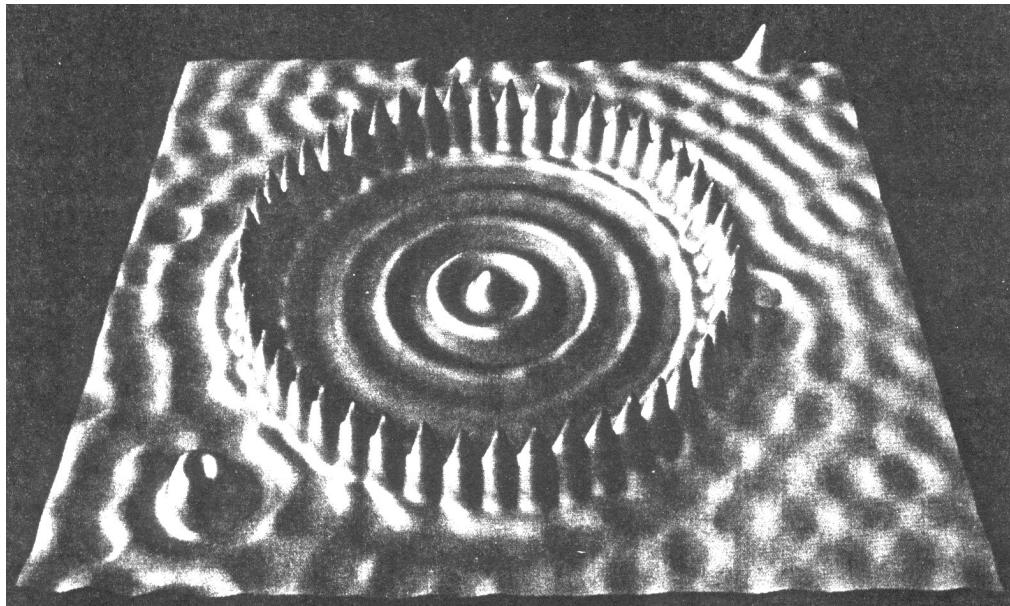


Fig. 1.3. Confinement d'ondes électroniques de surface dans un corral quantique de 71.3 Å de rayon formé de 48 atomes de fer sur une surface de cuivre à 4 Kelvins et dans un ultrahaut vide (Physics Today, novembre 1993, couverture).

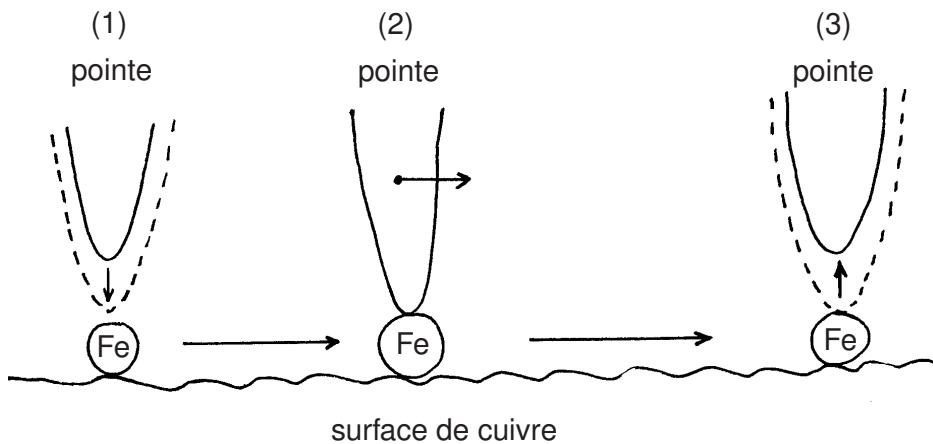


Fig. 1.4. Schéma de manipulation d'un atome de fer (Fe) sur une surface de cuivre (Cu) par une pointe de tungstène (W).

Ce microscope permet non seulement de visualiser la structure atomique des surfaces mais aussi de manipuler des atomes adsorbés à la surface. Ainsi des chercheurs d'IBM (Almaden, Californie) ont réussi à former un cercle de 48 atomes de fer sur une surface métallique [1.13]. La figure 1.3 représente l'objet nanométrique ainsi construit. Cette manipulation d'atomes s'effectue en approchant tout d'abord la pointe vis-à-vis d'un des atomes de fer. Un changement de courant permet de détacher l'atome de la surface et de l'attacher à la pointe.

L'expérimentateur peut ensuite déplacer l'atome pour le déposer ailleurs sur la surface grâce à son contrôle de la position de la pointe (voir schéma 1.4).

Dans ces expériences, on observe des ondes électroniques de surface qui démontrent le comportement ondulatoire des électrons à cette échelle. Ces ondes ressemblent à des ondes stationnaires à la surface d'un saut plein d'eau. Cependant, leur longueur d'onde est ici d'environ 15 Å. Le microscope électronique à effet tunnel révèle ainsi le caractère ondulatoire des électrons sur des échelles de l'ordre du nanomètre (voir fig. 1.5). Il n'est dès lors pas étonnant que ces ondes quantiques sont longtemps restées insoupçonnées et qu'il a fallu attendre l'avènement de la technologie du XX^e siècle pour voir se multiplier les évidences expérimentales de la mécanique quantique.

Ces extraordinaires expériences ouvrent la porte vers ce que l'on appelle les nanosciences ou les nanotechnologies dans lesquelles on manipule des atomes ou des molécules sur des échelles de l'ordre du nanomètre (10^{-9} m = 10 Å) [1.14].

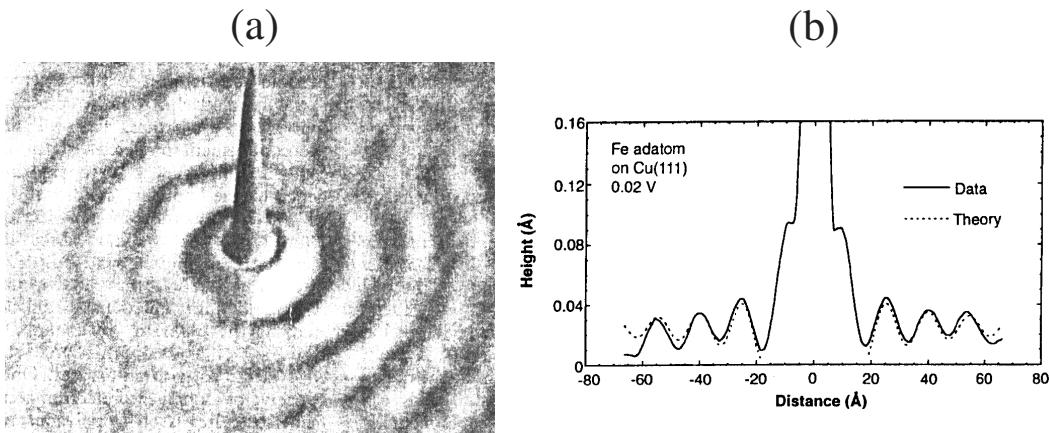


Fig. 1.5. (a) Ondes électroniques de surface autour d'un seul adatome de fer à la surface du cuivre. Ces ondes sont représentées par la hauteur où le courant est constant. (b) Hauteur d'égal courant obtenu lors du balayage le long d'un diamètre passant par l'adatome de fer [1.13].

1.3 Les difficultés de la physique classique au XIX^e siècle

La mécanique quantique est devenue nécessaire car un grand nombre de phénomènes sont restés sans explication dans le cadre de la physique classique. En particulier, l'existence d'atomes de différentes espèces chimiques comme découvert par Mendéléev et d'autres au XIX^e est alors resté incompréhensible dans le cadre des théories physiques, probablement par manque de méthodes pour sonder la structure de la matière. Ce n'est qu'au tout début du XX^e siècle que ces méthodes

1.4. LA MÉCANIQUE QUANTIQUE ET NOTRE INTUITION MACROSCOPIQUE ET CLASSIQUE

ont été mises en oeuvre comme, en 1911, dans les expériences de Rutherford sur le bombardement d'atomes par des particules α .

De même, au XIX^e siècle, les développements de la spectroscopie, basée sur la décomposition de la lumière en ses différentes fréquences grâce à un prisme ou à un réseau, ont mené à la découverte que les éléments chimiques émettent ou absorbent la lumière à des fréquences qui leur sont caractéristiques. Par exemple, du sel de cuisine NaCl jeté dans une flamme émet une lumière jaune orangée qui est caractéristique du sodium (Na). Ce même sodium sert à éclairer les rues de nos villes et les grandes routes inter-urbaines. Précédemment, on a utilisé dans le même but les lampes à vapeur de mercure qui émet dans une combinaison de plusieurs fréquences dont notamment le bleu. Le spectre de lumière de ces sources particulières présentent des raies spectrales d'émission.

Des raies sont aussi observées dans les spectres des étoiles. En effet, l'étoile émet un large spectre continu de fréquences comme tout corps chaud. Quand la lumière – venant des couches profondes et chaudes de l'étoile – traverse l'atmosphère qui est plus froide elle est absorbée par les atomes ou les ions de cette atmosphère. La lumière absorbée est ensuite réémise dans toutes les directions. Par conséquent, des raies noires caractéristiques des atomes ou ions de l'atmosphère apparaissent sur le spectre continu d'émission. Dans ce cas-ci, on parle de raies d'absorption. La première observation de raies noires dans le spectre solaire remonte à 1802 et fut effectuée par W. H. Wollaston. Le spectre solaire fournira en 1868 la première évidence d'un élément qui ne fut identifié sur terre que bien plus tard et auquel on donna le nom grec du soleil: l'hélium.

L'observation de raies spectrales a donc montré que les atomes sont caractérisés par des fréquences souvent extrêmement bien définies, un phénomène qui est resté incompréhensible pour la physique classique. De fait, l'hypothèse atomique fut très mal acceptée en physique au XIX^e siècle si l'on se rappelle la polémique à Vienne vers 1890-95 entre W. Ostwald, partisan de conceptions macroscopiques exclusivement basées sur la thermodynamique et L. Boltzmann champion de l'hypothèse atomique et de la mécanique statistique. L'hypothèse atomique ne fut largement acceptée que par la suite, vers 1910 après les travaux d'Albert Einstein et de Jean Perrin sur le mouvement brownien [1.11].

1.4 La mécanique quantique et notre intuition macroscopique et classique

Le fait que le monde microscopique des atomes est si éloigné de nos sens humains montre que notre intuition acquise grâce à nos sens ne nous servira pas ou peu pour appréhender la mécanique quantique. En effet, l'électron et les autres objets macroscopiques y sont décrits comme des ondes se propageant dans le vide et non plus comme des particules en mouvement le long de trajectoires. Pour com-

prendre les phénomènes quantiques, il est donc préférable d'avoir en tête l'image d'une onde électronique qui évolue dans le temps un peu comme une onde à la surface d'un seau d'eau et de se méfier des intuitions suggérées par la mécanique classique.

Exercices sur la constante de Planck

Analyse dimensionnelle

- 1.1. Montrer que les trois constantes universelles c , h , et G forment un ensemble dimensionnel complet, c'est-à-dire que l'on peut en déduire des étalons pour les trois grandeurs physiques fondamentales que sont la longueur, le temps et la masse.
- 1.2. Montrer que les trois constantes universelles c , h et $e/\sqrt{4\pi\varepsilon_0}$ ne forment pas un ensemble dimensionnel complet (où e est la charge électrique de l'électron et ε_0 la permittivité électrique du vide).
- 1.3. Hawking a prédit qu'un trou noir émettrait un rayonnement thermique dont la température est inversément proportionnelle à sa masse M . Par analyse dimensionnelle, trouver la relation entre la température et la masse à une constante numérique près. Estimer cette température pour un trou noir hypothétique ayant la masse du Soleil $M_\odot = 2 \times 10^{30}$ kg.

Rappel: La température apparaît toujours multipliée par la constante de Boltzmann.

Références

- 1.1 R. F. Barron, *Cryogenic Systems*, 2nd edit. (Oxford Univ. Press, New York, 1985); R. W. Vance, editor, *Cryogenic Technology* (Wiley, New York, 1963).
- 1.2 J. Bardeen, L. N. Cooper, & J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108** (1957) 1175.
- 1.3 O. V. Lounasmaa & G. Pickett, Sci. Amer. (June 1990) p. 64.
- 1.4 K. von Klitzing, *The quantized Hall effect*, Rev. Mod. Phys. **58** (1986) 519.
- 1.5 H. L. Stormer, D. C. Tsui & A. C. Gossard, *The fractional quantum Hall effect*, Rev. Mod. Phys. **71** (Centenary 1999) S298.

1.4. LA MÉCANIQUE QUANTIQUE ET NOTRE INTUITION MACROSCOPIQUE ET CLASSIQUE

- 1.6 S. Chu, *The manipulation of neutral particles*, Rev. Mod. Phys. **70** (1998) 685; C. N. Cohen-Tannoudji, *Manipulating atoms with photons*, Rev. Mod. Phys. **70** (1998) 707; W. D. Phillips, *Laser cooling and trapping of neutral atoms*, Rev. Mod. Phys. **70** (1998) 721.
- 1.7 M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, & E. A. Cornell, Science **269** (1995) 198; K. B. Davis, M.-O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn, & W. Ketterle, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 3969.
- 1.8 O. V. Lounasmaa, Phys. Today (October 1989) p. 26.
- 1.9 E. Ruska, *The development of the electron microscope and of electron microscopy*, Rev. Mod. Phys. **59** (1987) 627.
- 1.10 E. W. Mueller & T. T. Tsong, *Field Ion Microscopy* (Elsevier, New York, 1968); G. Ehrlich, *Wandering surface atoms and the field ion microscope*, Physics Today (June 1981) p. 44.
- 1.11 G. Binning & H. Rohrer, *Scanning tunneling microscopy - from birth to adolescence*, Rev. Mod. Phys. **59** (1987) 615.
- 1.12 H. K. Wickramasinghe, Sci. Amer. (October 1989) p. 98.
- 1.13 M. F. Crommie, C. P. Lutz, & D. M. Eigler, Science **262** (8 October 1993) p. 218.
- 1.14 P. Hawkes, *Electrons et Microscopes: Vers les nanosciences* (Belin & CNRS Editions, Paris, 1995).
- 1.15 J. Perrin, *Les Atomes* (Presses Universitaires de France, Paris, 1970).

Chapitre 2

LE PHOTON

La mécanique quantique s'inscrit dans un contexte physique général dont il est pertinent de rappeler les grands phénomènes. Dans le monde quantique comme ailleurs, l'électromagnétisme joue un rôle central car, d'une part, c'est la principale force entre les particules de la matière et, d'autre part, c'est le médiateur entre l'appareillage macroscopique et le système microscopique dans un grand nombre d'expériences. De plus, c'est en étudiant les propriétés thermodynamiques de la lumière que Max Planck a introduit en 1900 sa fameuse constante et la notion de quanta. Le concept de photon comme quantum de lumière s'est ensuite imposé vers 1926.

2.1 Les équations de Maxwell

Dans les années 1860-1865, Maxwell unifie l'électricité et le magnétisme en un système électromagnétique régi par ses fameuses équations:

$$\text{loi de Coulomb : } \nabla \cdot \mathbf{E} = +\frac{\rho}{\varepsilon_0}, \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.2)$$

$$\text{loi d'Ampère-Maxwell : } \partial_t \mathbf{E} - c^2 \nabla \times \mathbf{B} = -\frac{\mathbf{j}}{\varepsilon_0}, \quad (2.3)$$

$$\text{loi de Faraday : } \partial_t \mathbf{B} + \nabla \times \mathbf{E} = 0, \quad (2.4)$$

où \mathbf{E} et \mathbf{B} sont les champs électriques et magnétiques. Les constantes sont la permittivité du vide

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c^2} \quad (2.5)$$

où la perméabilité du vide est fixée par convention à la valeur

$$\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ kg m C}^{-2}. \quad (2.6)$$

De plus, la vitesse de la lumière est fixée par une convention de 1983 à la valeur (1.2).

Pour rappel, les caractères en gras désignent des vecteurs de l'espace \mathbb{R}^3 . Par exemple, le vecteur de position se décompose comme

$$\mathbf{r} = x \mathbf{e}_x + y \mathbf{e}_y + z \mathbf{e}_z \quad (2.7)$$

sur la base orthonormée des vecteurs $\{\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\}$ de l'espace physique tridimensionnel. Il en est de même pour le gradient $\nabla = \mathbf{e}_x \partial_x + \mathbf{e}_y \partial_y + \mathbf{e}_z \partial_z$, le champ électrique $\mathbf{E} = E_x \mathbf{e}_x + E_y \mathbf{e}_y + E_z \mathbf{e}_z$, le champ magnétique $\mathbf{B} = B_x \mathbf{e}_x + B_y \mathbf{e}_y + B_z \mathbf{e}_z$, etc...

ρ est la densité de charge électrique et $\mathbf{j} = j_x \mathbf{e}_x + j_y \mathbf{e}_y + j_z \mathbf{e}_z$ est la densité de courant électrique. Les équations de Maxwell impliquent la conservation locale de la charge électrique qui s'exprime par l'équation de continuité

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0. \quad (2.8)$$

Si on intègre l'équation de continuité sur un volume \mathcal{V} de l'espace tridimensionnel et que l'on utilise le théorème de la divergence, on obtient

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}} \rho d^3r = - \int_{\partial\mathcal{V}} \mathbf{j} \cdot d\mathbf{A}. \quad (2.9)$$

Cette équation exprime le fait que la charge Q dans le volume \mathcal{V} change dans le temps avec une dérivée égale au flux de charges entrant par la surface $\partial\mathcal{V}$ du volume \mathcal{V} . Comme l'élément d'aire $d\mathbf{A}$ est dirigé vers l'extérieur du volume \mathcal{V} , un signe moins est nécessaire dans l'éq. (2.9). Si le volume est étendu à tout l'espace tridimensionnel $\mathcal{V} = \mathbb{R}^3$, on peut supposer que la densité de courant électrique \mathbf{j} s'annule à l'infini de sorte que la charge totale est conservée car $dQ_{\text{tot}}/dt = 0$.

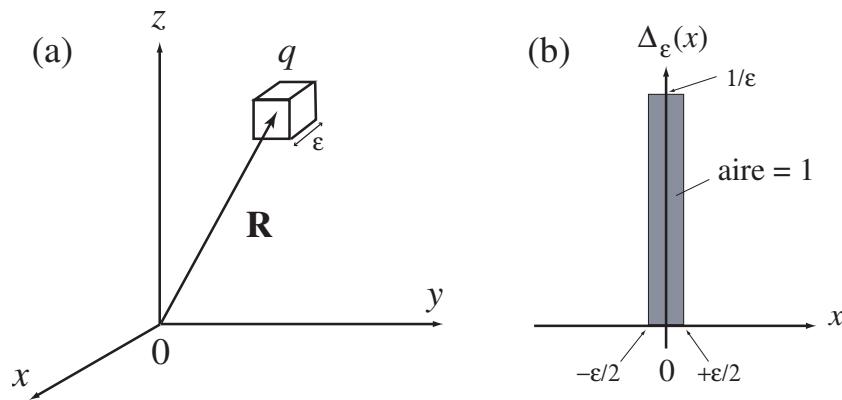


Fig. 2.1. (a) Charge ponctuelle q modélisée par une densité de charge qui est uniforme dans un cube de côté égal à ϵ et centré sur la position \mathbf{R} .
(b) La fonction tour (2.10).

Une charge ponctuelle peut être modélisée par une densité de charge uniforme sur un petit cube de bord ϵ que l'on suppose arbitrairement petit et qui est centré sur la position \mathbf{R} de la charge. On définit une fonction en forme de tour de largeur ϵ et de hauteur $\frac{1}{\epsilon}$

$$\Delta_\epsilon(x) = \begin{cases} \frac{1}{\epsilon} & \text{si } x \in \left[-\frac{\epsilon}{2}, +\frac{\epsilon}{2}\right], \\ 0 & \text{sinon,} \end{cases} \quad (2.10)$$

de sorte que son intégrale est égale à l'unité (voir fig. 2.1).

La densité d'une charge ponctuelle q centrée en $\mathbf{R} = X \mathbf{e}_x + Y \mathbf{e}_y + Z \mathbf{e}_z$ peut donc se représenter selon

$$\rho(\mathbf{r}) = q \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \Delta_\epsilon(x - X) \Delta_\epsilon(y - Y) \Delta_\epsilon(z - Z). \quad (2.11)$$

En effet, si on intègre sur un volume \mathcal{V} qui contient le point \mathbf{R} , on trouve une charge égale à

$$Q = \int_{\mathcal{V}} \rho(\mathbf{r}) d^3r = q \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \iiint_{\mathcal{V}} dx dy dz \Delta_\epsilon(x - X) \Delta_\epsilon(y - Y) \Delta_\epsilon(z - Z) = q \quad (2.12)$$

alors que $Q = 0$ si $\mathbf{R} \notin \mathcal{V}$, en accord avec notre attente.

On peut introduire ici la *distribution de Dirac* comme

$$\delta(x) \equiv \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \Delta_\epsilon(x) \quad (2.13)$$

Il ne s'agit pas d'une fonction mais d'un objet mathématique appelé distribution qui a la propriété

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x) dx = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \int_{-\frac{\epsilon}{2}}^{+\frac{\epsilon}{2}} f(x) dx = f(0) \quad (2.14)$$

pour une fonction $f(x)$ continue. Grâce à la distribution de Dirac, la densité de charge s'écrit

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= q \delta(x - X) \delta(y - Y) \delta(z - Z) \\ &\equiv q \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \equiv q \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.15)$$

où la dernière notation suppose implicitement que l'on travaille dans un espace tridimensionnel.

En conséquence, un système de N charges ponctuelles $\{q_a\}_{a=1}^N$ localisées en les positions $\{\mathbf{R}_a(t)\}_{a=1}^N$ au temps t sera caractérisé par la densité de charge électrique

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{a=1}^N q_a \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_a(t)] \quad (2.16)$$

et la densité de courant électrique

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \sum_{a=1}^N q_a \mathbf{V}_a(t) \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_a(t)] \quad (2.17)$$

où $\mathbf{V}_a(t) = \dot{\mathbf{R}}_a(t) = d\mathbf{R}_a(t)/dt$ désignent les vitesses des charges.

Les membres de gauche des équations de Maxwell (2.1)-(2.4) concernent le champ électromagnétique (\mathbf{E} , \mathbf{B}) lui-même tandis que les membres de droite concernent les charges électriques de la matière. Ces équations nous montrent donc comment les charges électriques engendrent le champ électromagnétique.

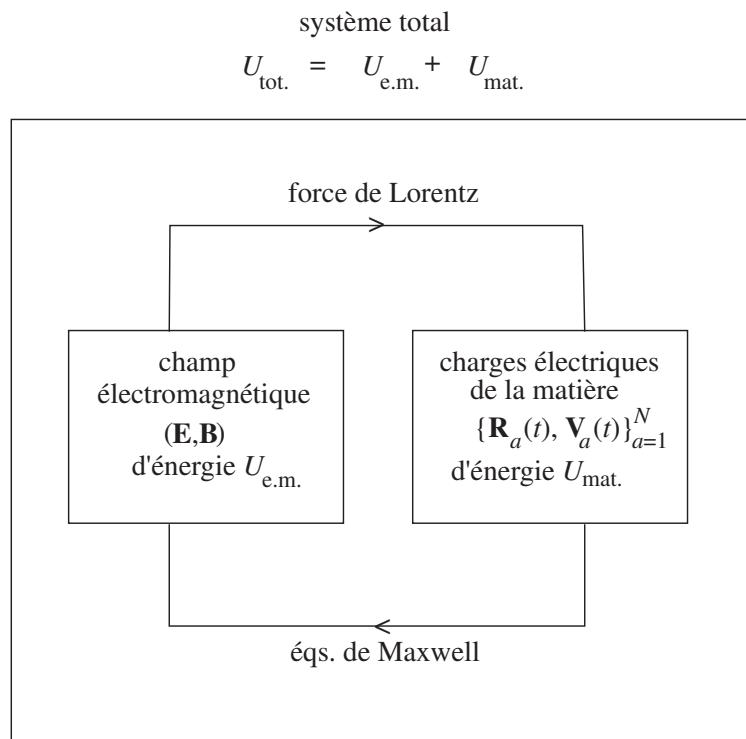


Fig. 2.2. Diagramme montrant l’interaction entre le sous-système du champ électromagnétique et celui des charges de la matière.

Réciproquement, le champ électromagnétique agit sur une charge électrique q_a localisée au point $\mathbf{R}_a(t)$ au temps t d’après la force de Lorentz

$$\mathbf{F}_a = q_a \{ \mathbf{E}[\mathbf{R}_a(t), t] + \mathbf{V}_a(t) \times \mathbf{B}[\mathbf{R}_a(t), t] \} \quad (2.18)$$

où les champs électrique et magnétique prennent leurs valeurs au point spatial où se trouve la charge au temps t . Nous pouvons en conclure que le champ électromagnétique agit sur les charges de la matière qui rétroagissent sur le champ électromagnétique lui-même (voir fig. 2.2).

Il est ici important de considérer le champ électromagnétique comme un sous-système mécanique au même titre que le sous-système des particules massives chargées en mouvement qui composent la matière. Ces deux sous-systèmes forment un système total au sein duquel l'énergie totale U_{tot} est conservée. Cependant cette énergie totale est distribuée à tout instant entre le sous-système électromagnétique et le sous-système matériel:

$$U_{\text{tot}} = U_{\text{e.m.}}(t) + U_{\text{mat.}}(t). \quad (2.19)$$

Le champ électromagnétique possède ainsi une énergie exactement comme dans un système matériel. La densité de l'énergie électromagnétique est donnée par

$$u = \frac{\varepsilon_0}{2}(\mathbf{E}^2 + c^2\mathbf{B}^2) \quad (2.20)$$

de sorte que

$$U_{\text{e.m.}}(t) = \int u(\mathbf{r}, t) d^3r. \quad (2.21)$$

De plus, la densité de courant d'énergie (qui est une énergie par unité d'aire et de temps) est donnée par le vecteur de Poynting

$$\mathbf{S} = \varepsilon_0 c^2 (\mathbf{E} \times \mathbf{B}). \quad (2.22)$$

La loi de conservation locale de l'énergie s'exprime par

$$\partial_t u + \nabla \cdot \mathbf{S} = -\mathbf{j} \cdot \mathbf{E}. \quad (2.23)$$

En l'absence de charge électrique, le membre de droite de (2.23) s'annule et l'énergie est alors conservée par le champ électromagnétique. Par contre, il peut y avoir un transfert d'énergie entre le champ électromagnétique et le sous-système matériel si des charges électriques se déplacent dans le champ électrique.

2.2 Les grandes classes de solutions des équations de Maxwell

Les équations de Maxwell admettent trois grandes classes de solutions:

2.2.1 Les champs électriques et magnétiques statiques

Dans le cas le plus simple, nous avons une charge ponctuelle q au repos et par exemple à l'origine. Cette charge est la source du fameux champ électrique de Coulomb

$$\mathbf{E} = -\nabla\Phi, \quad \mathbf{B} = 0, \quad \text{avec} \quad \Phi = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad (2.24)$$

où Φ est le potentiel électrique et $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$. Le champ électrique décroît ici comme $1/r^2$.

Si la charge est en mouvement rectiligne uniforme, elle provoque un courant électrique qui engendre un champ magnétique. Dans ce cas, le champ électromagnétique peut être déterminé à partir du champ coulombien (2.24) en utilisant la loi de transformation du champ électromagnétique sous la transformation de Lorentz entre le référentiel du laboratoire où la charge se déplace à la vitesse \mathbf{V} et celui où la charge est au repos. Il s'agit donc toujours essentiellement du champ coulombien.

Par ailleurs, des ensembles de charges de signes opposés engendrent des *champs électriques multipolaires* en $1/r^n$ ($n \geq 3$). Par exemple, deux particules de charges $(+q, -q)$ séparées par une distance a sont la source d'un *champ électrique dipolaire* en $1/r^3$. Quatre particules de charges $(+q, -q, +q, -q)$ aux sommets d'un carré de côté a sont la source d'un *champ électrique quadrupolaire* en $1/r^4$. Etc

...

De même, les courants statiques engendrent des *champs magnétiques multipolaires* comme le *champ magnétique dipolaire* engendré par un courant circulaire. Etc ...

Il faut aussi citer les *champs électriques et magnétiques uniformes* qui sont créés par l'accumulation d'un grand nombre de charges au repos ou en mouvement.

2.2.2 Les ondes électromagnétiques

Ce sont des solutions des équations de Maxwell en l'absence de charge et de courant électriques quand $\rho = 0$ et $\mathbf{j} = 0$ dans les équations (2.1)-(2.4).

Ces solutions obéissent à l'équation d'onde

$$\partial_t^2 \mathcal{F} = c^2 \nabla^2 \mathcal{F}, \quad (2.25)$$

où $\mathcal{F} = (\mathbf{E}, \mathbf{B})$ désigne successivement les composantes des champs électrique et magnétique. Ces solutions correspondent aux ondes de lumière qui se propagent dans le vide. Ce sont par exemple les ondes planes

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta), \\ \mathbf{B} &= \mathbf{B}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta), \end{aligned} \quad (2.26)$$

où $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = k_x x + k_y y + k_z z$ est le produit scalaire des vecteurs $\mathbf{k} = k_x \mathbf{e}_x + k_y \mathbf{e}_y + k_z \mathbf{e}_z$ et $\mathbf{r} = x \mathbf{e}_x + y \mathbf{e}_y + z \mathbf{e}_z$.

Le vecteur \mathbf{k} caractérise les oscillations spatiales de l'onde et il est appelé le **vecteur d'onde** ou **nombre d'onde**. Il pointe dans la direction de propagation et il s'exprime en radian par unité de longueur. Sa magnitude $k = \|\mathbf{k}\| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ détermine la périodicité spatiale de l'onde. En effet, si le vecteur de position \mathbf{r} est choisi dans la direction de propagation, les champs électrique

et magnétique varient périodiquement comme $\cos(kr + \phi)$ avec une **longueur d'onde** donnée par

$$\lambda = \frac{2\pi}{k}. \quad (2.27)$$

D'autre part, ω est appelé la **pulsation** ou **fréquence angulaire** qui s'exprime en radian par unité de temps. Elle est reliée à la **fréquence** proprement dite ν par

$$\omega = 2\pi\nu. \quad (2.28)$$

La fréquence ν s'exprime en sec^{-1} , c'est-à-dire en Hertz. Les fréquences caractérisent les oscillations temporelles de l'onde. Comme la dépendance temporelle est $\cos(\omega t + \tilde{\phi})$, la *période* des oscillations est donnée par

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{1}{\nu}. \quad (2.29)$$

L'équation d'onde (2.25) établit une relation étroite entre les comportements spatiaux et temporels de l'onde. Cette relation s'exprime par une formule reliant la pulsation au vecteur d'onde. Cette formule s'obtient en substituant les solutions (2.26) dans l'équation d'onde (2.25). Les dérivées spatiales premières et secondes sont

$$\nabla \mathcal{F} = -\mathbf{k} \cdot \mathcal{F}_0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta), \quad (2.30)$$

$$\nabla^2 \mathcal{F} = \nabla \cdot \nabla \mathcal{F} = -k^2 \mathcal{F}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta), \quad (2.31)$$

car $k^2 = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}$, tandis que les dérivées temporelles sont

$$\partial_t \mathcal{F} = +\omega \mathcal{F}_0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta), \quad (2.32)$$

$$\partial_t^2 \mathcal{F} = -\omega^2 \mathcal{F}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta). \quad (2.33)$$

En conséquence de (2.25), on obtient la relation

$$\omega^2 = c^2 k^2. \quad (2.34)$$

Si on choisit la fréquence positive, on trouve

$$\omega = ck = c\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} \quad (2.35)$$

qui est appelée la **relation de dispersion** et qui relie la fréquence de l'onde à sa longueur d'onde selon

$$\nu = \frac{c}{\lambda}. \quad (2.36)$$

La relation de dispersion relie donc les propriétés spatiales et temporelles de l'onde et elle caractérise de manière fondamentale la propagation des ondes. On notera que tout phénomène ondulatoire linéaire est ainsi caractérisé par une relation de dispersion (voir plus loin).

L'orientation des champs électrique et magnétique au cours de la propagation ondulatoire s'obtient en substituant les solutions d'ondes (2.26) dans les équations de Maxwell. Comme la propagation a lieu dans le vide en l'absence de charge, l'équation (2.1) est ici $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ de sorte que

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0, \quad (2.37)$$

ce qui montre que le champ électrique est perpendiculaire à la direction de propagation. Le champ électrique peut donc osciller dans les deux directions du plan perpendiculaire à la propagation, ce qui définit les deux polarisations possibles de la lumière.

En substituant (2.26) dans l'équation de Faraday (2.4), on observe que

$$\mathbf{B} = \frac{\mathbf{k}}{\omega} \times \mathbf{E}, \quad (2.38)$$

de sorte que le champ magnétique oscille dans la seule direction qui est perpendiculaire à la fois au champ électrique et à la direction de propagation, fixant ainsi la géométrie des champs dans une onde électromagnétique. Comme conséquence de (2.38), l'amplitude du champ magnétique prend la valeur

$$B^2 = \frac{k^2}{\omega^2} E^2 = \frac{E^2}{c^2}. \quad (2.39)$$

La densité d'énergie dans une onde électromagnétique plane est donnée par

$$u = \frac{\epsilon_0}{2} (E^2 + c^2 B^2) = \epsilon_0 E^2 \quad (2.40)$$

et son flux d'énergie par

$$\mathbf{S} = c^2 \epsilon_0 \mathbf{E} \times \mathbf{B} = c \epsilon_0 E^2 \mathbf{n} \quad (2.41)$$

où $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$ est un vecteur unité dans la direction de propagation. Le flux d'énergie est donc proportionnel à la densité d'énergie u est à la vitesse $c\mathbf{n}$ comme on pouvait s'y attendre:

$$\mathbf{S} = c u \mathbf{n}. \quad (2.42)$$

Le spectre électromagnétique se subdivise en plusieurs parties selon les processus physiques mis en jeu pour émettre les ondes électromagnétiques (voir la table 2.1).

Remarque. Pour une onde électromagnétique, l'intensité I est le flux moyen d'énergie qui est donné par une moyenne temporelle du flux d'énergie sur une période (2.29) de l'onde $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t + \tilde{\delta})$

$$I = \frac{1}{T} \int_0^T S dt = \frac{c \epsilon_0 E_0^2}{2}$$

où E_0 est le champ électrique maximum dans l'onde. L'intensité s'exprime en Watt/m². Les lasers actuels permettent d'atteindre des intensités de 10²⁴ W/m².

Table 2.1. Les différents types d'ondes électromagnétiques.

Spectre électromagnétique: (1 Å=0.1 nm)

rayons γ :	$\lambda < 0.1 \text{ \AA}$
rayons X:	$0.1 \text{ \AA} < \lambda < 100 \text{ \AA}$
ultraviolet:	$100 \text{ \AA} < \lambda < 4000 \text{ \AA}$
visible:	$4000 \text{ \AA} < \lambda < 7500 \text{ \AA}$
infrarouge:	$7500 \text{ \AA} < \lambda < 10^{-2} \text{ m}$
micro-ondes:	$10^{-3} \text{ m} < \lambda < 1 \text{ m}$
ondes radio:	$10^{-2} \text{ m} < \lambda < 2 \cdot 10^4 \text{ m}$
audio-fréquences:	$10 \text{ km} < \lambda < 10^4 \text{ km}$

Notre environnement électromagnétique:

émissions radio:	$1 \text{ MHz} < \nu < 100 \text{ MHz}$
émissions TV:	$50 \text{ MHz} < \nu < 1000 \text{ MHz}$
radars (bande S):	$\lambda = 10 \text{ cm}$
horloge atomique à ammoniac:	$\lambda = 1.5 \text{ cm}$

2.2.3 Solutions radiatives

Dans cette troisième classe, nous trouvons les solutions des équations de Maxwell qui décrivent le rayonnement d'ondes électromagnétiques par des charges électriques accélérées. Les expériences de Hertz en 1889 ont montré que les ondes électromagnétiques, et donc la lumière, sont émises lorsque des charges électriques sont accélérées. En effet, une charge en mouvement rectiligne uniforme ne peut pas émettre d'onde électromagnétique car le champ de cette charge est simplement un champ coulombien pur et non oscillant dans le référentiel se déplaçant avec la charge.

Il est bien connu que l'accélération de charges électriques est le principe à la base de la radio et de la télévision. Dans l'antenne émettrice, un courant oscillant où les charges sont accélérées provoque l'émission d'ondes électromagnétiques. La figure 2.3 montre la géométrie des lignes des champs électrique et magnétique émis par un dipôle électrique oscillant.

De même, l'onde électromagnétique accélère les charges dans l'antenne réceptrice et y crée un courant électrique, ce qui permet de capter les émissions radio-

phoniques ou de télévision.

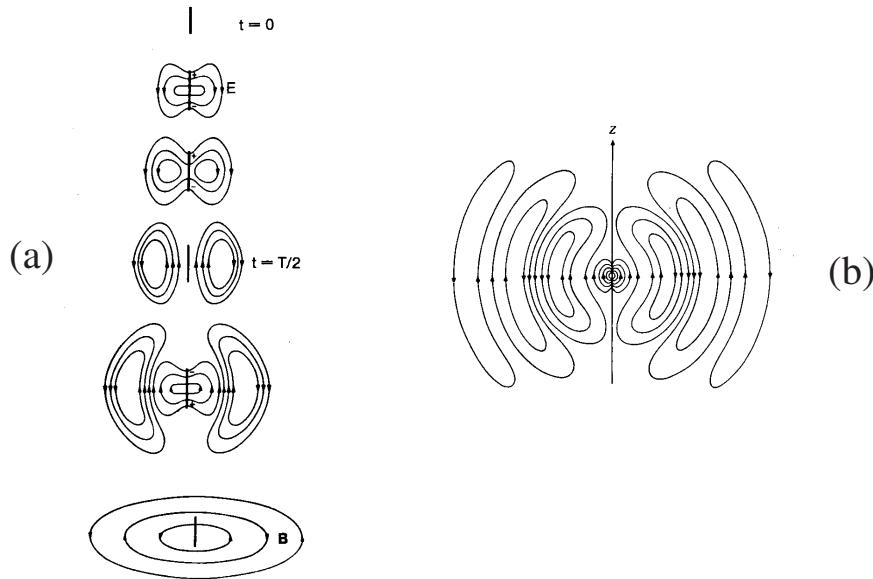


Fig. 2.3. Géométrie du champ électromagnétique, émis par un dipôle électrique, oscillant dans la direction verticale avec la période T : (a) champs électrique et magnétique au cours du temps; (b) le champ électrique après plusieurs demi-périodes (adapté de [2.1]).

Ce principe est universel. Il est aussi utilisé dans une autre application importante pour sonder la structure des matériaux, notamment, au synchrotron européen de Grenoble. Le synchrotron est un accélérateur à électrons qui s'y meuvent sur des orbites quasi-circulaires grâce à des aimants déflecteurs. Sur une orbite circulaire, les électrons subissent une accélération qui provoque une émission de lumière, dite lumière synchrotron, qui est dirigée plus ou moins dans la direction du faisceau d'électrons. Pour compenser la perte d'énergie due à l'émission de la lumière synchrotron, les électrons sont accélérés de manière répétée pour les maintenir sur une orbite quasi-stationnaire. On peut ainsi obtenir une lumière de très forte intensité dans l'ultraviolet ou des rayons X qui sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde de l'ordre de quelques Angstrøms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Les rayons X ainsi produits permettent de déterminer par diffraction la structure atomique des solides et des surfaces mais aussi des grosses molécules biologiques comme les protéines ou l'ADN. Les synchrotrons sont donc des machines précieuses et utiles pour l'étude de la structure des matériaux en physique de l'état solide, dans l'étude des polymères et de la matière molle, en chimie ainsi qu'en biologie moléculaire. La figure 2.4 montre un schéma du synchrotron de Hambourg en Allemagne et ses zones d'exploitation de la lumière synchrotron.

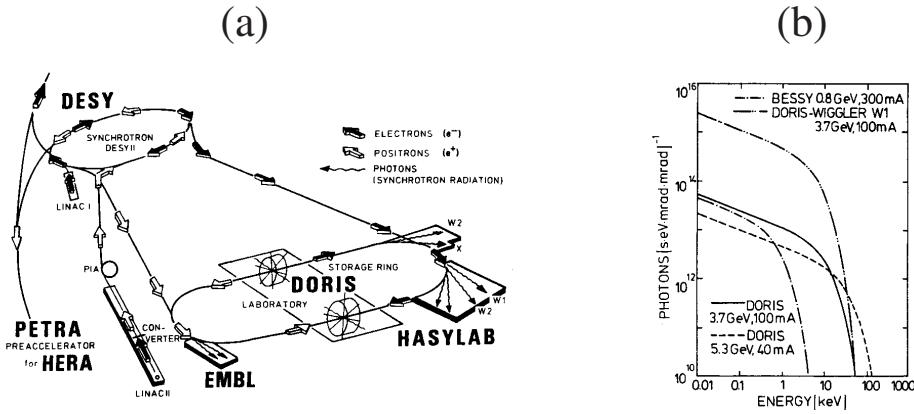


Fig. 2.4. (a) Schéma du synchrotron DESY avec l'anneau de stockage DORIS à Hambourg en Allemagne. Les électrons sont préaccélérés sur les LINAC I & II.

Des positons sont produits sur le convertisseur associé au LINAC II. Ces électrons et positons sont ensuite accélérés sur le synchrotron DESY II et injectés dans l'anneau DORIS où ils sont stockés pendant plusieurs heures. Ces particules peuvent être accélérées à des énergies plus élevées sur PETRA pour être injectées sur l'anneau de stockage HERA. HASYLAB est le laboratoire de rayonnement synchrotron de Hambourg. EMBL est le laboratoire européen de biologie moléculaire. (b) Distribution de l'intensité spectrale de la lumière synchrotron de DORIS (Hambourg) et de BESSY (Berlin). (Adapté de [2.1]).

Il faut noter que différents types de rayonnements d'ondes électromagnétiques existent selon la distribution des charges accélérées: le *rayonnement dipolaire électrique*, le *rayonnement quadrupolaire électrique*, etc, . . . , le *rayonnement dipolaire magnétique*, etc, . . .

Le rayonnement dominant est très souvent le *rayonnement dipolaire électrique*. La puissance émise par l'accélération d'un dipôle électrique

$$\mathbf{d}(t) = \int \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, t) d^3r \quad (2.43)$$

est donnée par

$$P(t) = \frac{2}{3c^3} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \|\ddot{\mathbf{d}}(t)\|^2 \quad (2.44)$$

où $\ddot{\mathbf{d}}$ désigne la dérivée seconde par rapport au temps du dipôle électrique. Dans l'éq. (2.43), $\rho(\mathbf{r}, t)$ désigne la densité de charges électriques. Pour un système de charges ponctuelles de densité (2.16), la dérivée seconde par rapport au temps du dipôle électrique est égale à

$$\ddot{\mathbf{d}}(t) = \sum_{a=1}^N q_a \ddot{\mathbf{R}}_a(t) \quad (2.45)$$

où apparaissent bien les accélérations des charges. Ce résultat confirme que des charges en mouvement rectiligne uniforme n'émettent pas de lumière.

Ce résultat universel s'étend jusqu'au domaine atomique et même nucléaire. Il suggère ainsi que l'émission de lumière par un atome est aussi provoquée par l'accélération des charges électriques qui composent l'atome.

2.3 Les types de rayonnement observés dans la nature

Grâce au développement des méthodes de spectroscopie, différents types de rayonnement ont été observés. Un spectroscope ou spectrographe est un appareil optique muni d'un prisme ou d'un réseau qui permet de décomposer la lumière en provenance d'une source en ses différentes longueurs d'onde ou fréquences. On peut ainsi obtenir le spectre de la source lumineuse qui est l'intensité de la lumière par unité de fréquence $dI/d\nu$ en fonction de la fréquence ν (ou de la longueur d'onde).

2.3.1 Rayonnement en raies spectrales

Si nous observons une lampe au sodium ou au mercure avec un spectroscope, nous observons des raies qui apparaissent dans le spectre à des fréquences bien définies (voir fig. 2.5).

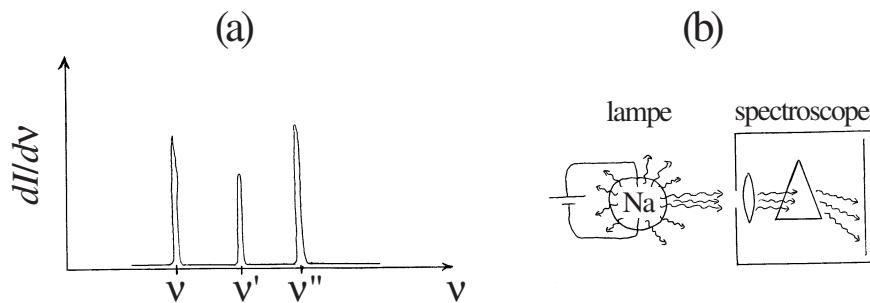


Fig. 2.5. (a) Spectre en raies d'émission. (b) Emission de lumière par une lampe au sodium et son analyse spectroscopique (schéma).

Cette observation suggère que les charges électriques au sein de l'atome émetteur "oscillent" à des fréquences bien définies. Ces fréquences caractérisent l'atome de manière intrinsèque car les raies se retrouvent à peu près aux mêmes fréquences chaque fois que la source contient le même élément chimique. La spectroscopie permet donc de faire l'analyse de la composition chimique de la source même s'il s'agit d'une étoile lointaine. Un nouvel élément chimique comme l'hélium a ainsi pu être découvert grâce à l'étude spectroscopique du Soleil.

Réiproquement, on observe aussi des raies d'absorption qui apparaissent en noir sur un spectre continu. Ces raies se produisent quand une cellule contenant un gaz est éclairé par une source de lumière blanche. Dans ce cas, les atomes absorbent la lumière aux fréquences qui leur sont intrinsèques et l'intensité diminue à ces fréquences (voir fig. 2.6).

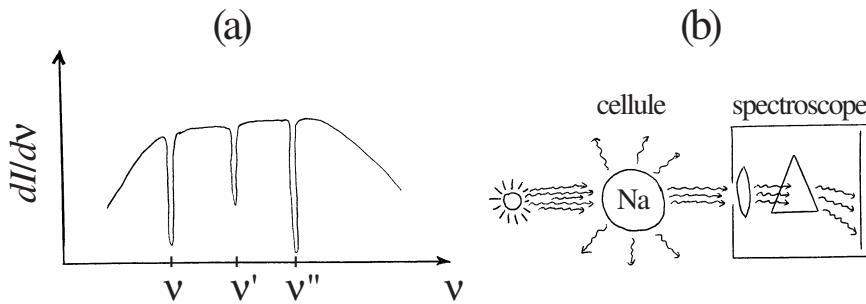


Fig. 2.6. (a) Spectre en raies d'absorption. (b) Absorption de lumière dans une cellule de gaz et son analyse spectroscopique (schéma).

L'absorption de lumière et la formation de raies d'absorption se produisent dans l'atmosphère du Soleil par l'hydrogène, l'hélium et les autres constituants, ainsi que dans l'atmosphère terrestre par les molécules qui la composent. Le spectre de la lumière du Soleil présente donc un grand nombre de raies d'absorption. Expliquer l'existence de ces fréquences bien définies est un des buts de la mécanique quantique.

2.3.2 Rayonnement thermique

L'observation montre aussi l'existence de spectres continus d'émission, ce qui est le cas pour les couches profondes du Soleil (voir fig. 2.7), pour une lampe à incandescence (voir fig. 2.8), pour l'intérieur d'un four de potier, ou de manière générale, par tout corps chauffé.

Si nous mettons une pièce de métal sur une flamme, il est bien connu qu'il devient incandescent: d'abord rouge, puis jaune et ensuite blanc si nous le chauffons à des températures de plus en plus élevées. Ce phénomène est utilisé dans les lampes à incandescence dans lesquelles un filament de tungstène est chauffé par résistance à un courant électrique. Cette lumière incandescente est aussi observée dans la lave d'un volcan.

La lumière incandescente est émise par les charges électriques qui sont agitées thermiquement. Leur mouvement est irrégulier de sorte qu'un spectre continu de fréquences est émis, appelé le rayonnement thermique.

Un aspect remarquable du rayonnement thermique est qu'il est très difficile de déterminer le type du matériau qui l'émet. C'est principalement la température qui, seule, détermine le rayonnement thermique. Que ce soit un métal ou de

la lave, c'est à peu près la même lumière qui est émise, pour autant que la température soit la même. Il faut éclairer l'objet en question par une lumière plus blanche pour distinguer le type de matériau dont il s'agit.

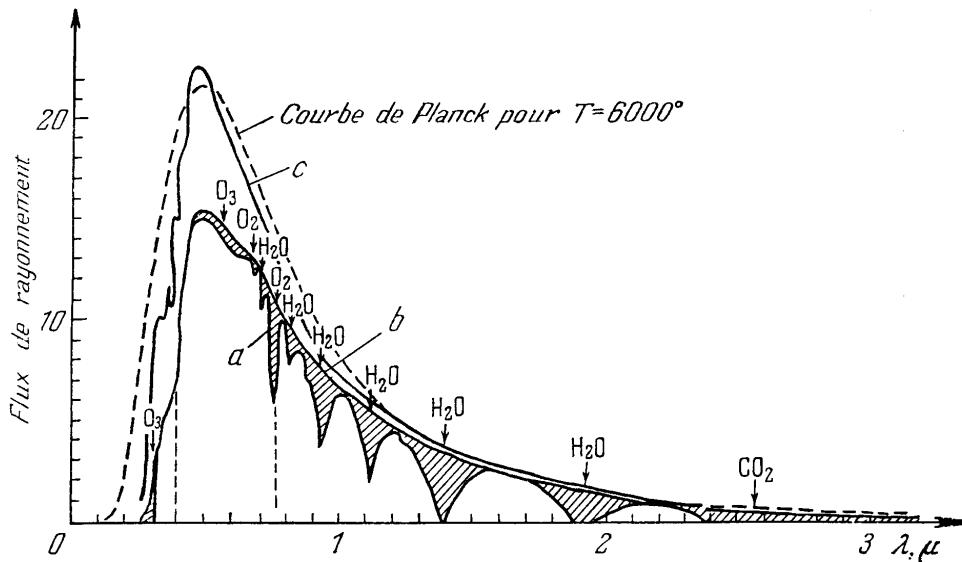


Fig. 2.7. Spectre du Soleil observé à la surface terrestre par un bolomètre (a), et comparé au spectre du rayonnement thermique d'un corps noir à 6000 K (ligne en pointillés); (b) spectre lissé; (c) spectre extra-atmosphérique [2.2].

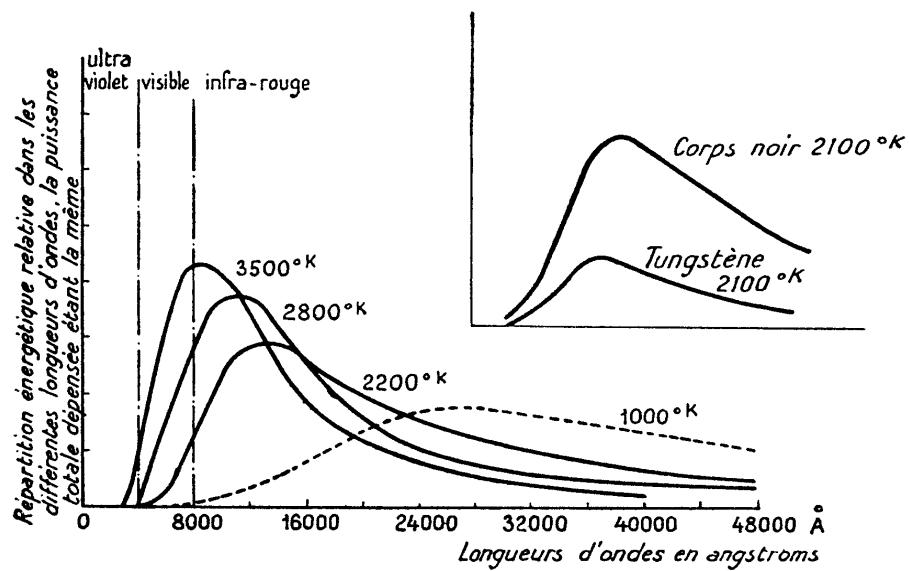
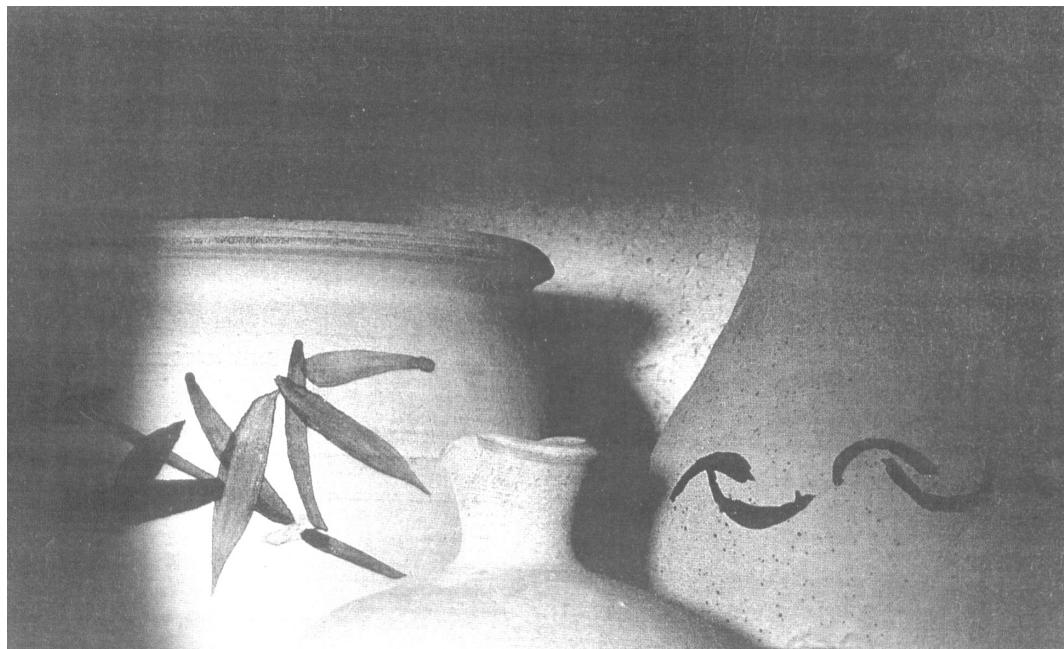


Fig. 2.8. Spectre en longueur d'onde d'une lampe à incandescence à différentes températures et comparé au spectre d'un corps noir [2.3].

(a)



(b)



Fig. 2.9. Intérieur d'un four de potier chauffé à une certaine température:
(a) Le four est éclairé de l'extérieur par une source de lumière plus chaude que la température ambiante du four; (b) Le four n'est pas éclairé de l'extérieur [2.4].

Le rayonnement thermique a donc un spectre à caractère universel qui dépend de la température de la source mais qui est indépendant de la composition chimique de la source, en contraste avec les spectres à raies qui sont intrinsèques aux éléments chimiques eux-mêmes.

Pour illustrer le caractère universel du rayonnement thermique, la figure 2.9a montre l'intérieur d'un four de potier lorsqu'il est éclairé par une source extérieure de lumière comme par le Soleil. Dans ce cas, les objets peuvent y être distingués et nous y observons différents pots décorés. Par contre, lorsque nous empêchons la lumière extérieure de pénétrer dans le four et que nous regardons par une petite ouverture, nous ne pouvons plus distinguer les objets car ils émettent tous le même rayonnement (voir fig. 2.9b).

En effet, quand nous fermons le four, chaque élément de surface tend à émettre autant de lumière que les éléments de surfaces voisines et ce, à chaque fréquence. Si ce n'était pas le cas, alors un transfert d'énergie s'effectuerait entre les éléments de surface en déséquilibre et l'équilibre s'établirait après un certain temps entre tous les éléments de surface et toutes les fréquences, car l'énergie est conservée.

Le four fermé forme alors ce que l'on appelle un système à l'équilibre thermodynamique. Toute différence de température entre ses parties tend à disparaître parce que le rayonnement émis par un élément de surface doit être absorbé par un autre et que le rayonnement ne peut s'échapper du four. Il s'y établit donc une température uniforme après un temps de mise à l'équilibre. Dans ce cas, on parlera d'un *corps noir*.

Par opposition, un *corps gris* est une source de lumière incandescente d'où le rayonnement thermique s'échappe vers l'espace environnant comme pour le Soleil ou une lampe à incandescence. Dans le cas d'un corps gris, un équilibre thermodynamique ne peut s'établir car le corps perd de l'énergie sous forme de rayonnement. Cependant, un corps gris peut être dans un état stationnaire ou quasi-stationnaire proche de l'état d'équilibre thermodynamique.

2.4 Les modes propres du champ électromagnétique dans une cavité

2.4.1 Le sous-système du champ électromagnétique

Dans le four, on peut distinguer deux sous-systèmes mécaniques entre lesquels l'énergie se répartit (voir fig. 2.10). Nous avons d'une part, la matière du four, des pots et de l'air et, d'autre part, le champ électromagnétique à l'intérieur du four. Pour simplifier, nous pouvons supposer que le champ électromagnétique est seul à l'intérieur du four si nous y faisons le vide. (On remarquera que le champ électromagnétique peut éventuellement pénétrer dans la matière du four si les parois ne sont pas en métal mais l'énergie électromagnétique y est beaucoup plus petite que l'énergie de mouvement des atomes.)

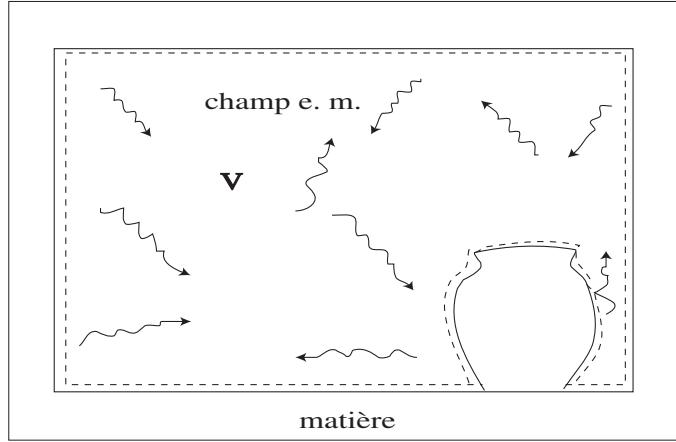


Fig. 2.10. Subdivision du four en deux sous-systèmes: celui de la matière et celui du champ électromagnétique.

L'énergie électromagnétique dans la région intérieure \mathcal{V} du four est donc

$$U_{\text{e.m.}}(t) = \int_{\mathcal{V}} u(\mathbf{r}, t) d^3r = \int_{\mathcal{V}} \frac{\varepsilon_0}{2} (E^2 + c^2 B^2) d^3r, \quad (2.46)$$

tandis que l'énergie totale est

$$U_{\text{tot}} = U_{\text{e.m.}}(t) + U_{\text{mat.}}(t), \quad (2.47)$$

qui est conservée. L'énergie se répartit entre tous les degrés de liberté de ces deux sous-systèmes mécaniques. Ceux-ci sont couplés entre eux au travers du mécanisme d'émission et d'absorption d'ondes électromagnétiques par les charges électriques qui sont accélérées à cause de l'agitation thermique aux parois du four.

2.4.2 Analogie avec une corde vibrante

On peut établir ici une analogie avec la corde d'un piano ou d'une guitare. Cette corde est maintenue à ses deux extrémités entre lesquelles elle est tendue (voir fig. 2.11a).

Grâce à son élasticité, elle peut vibrer entre ses deux points d'appui. Son mouvement est décrit par l'équation d'onde

$$\partial_t^2 \varphi = c^2 \partial_x^2 \varphi \quad (2.48)$$

où φ désigne la coordonnée d'un point de la corde dans une direction perpendiculaire à la ligne de repos. c est ici la vitesse de propagation de l'onde mécanique dans la corde et, de plus, la propagation est ici unidimensionnelle. Une onde élastique dans la corde est semblable à une onde électromagnétique dans la cavité intérieure du four car l'équation (2.48) est analogue à l'équation (2.25) décrivant les ondes électromagnétiques dans le vide.

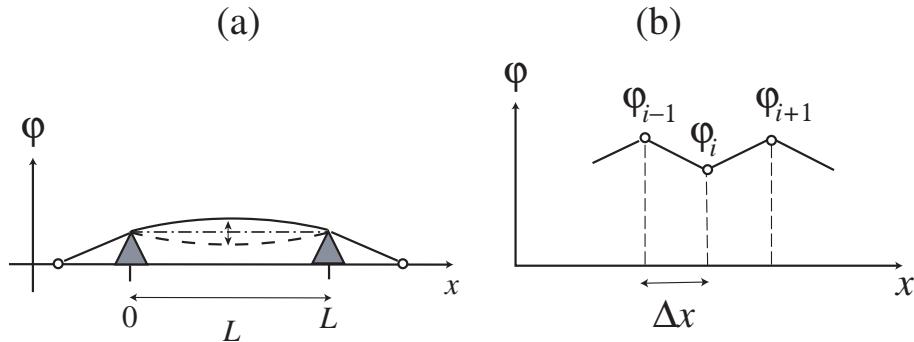


Fig. 2.11. (a) Corde de piano ou de guitare en vibration. (b) Discrétisation en un système de particules soumises à des forces élastiques.

Cette analogie entre les équations d'ondes (2.25) et (2.48) montre que le champ électromagnétique peut être considéré comme un système mécanique. Si nous discrétisons la corde de piano en une suite de points matériels séparés par une distance Δx , l'équation d'onde s'écrit approximativement comme une équation de Newton

$$M \frac{d^2\varphi_i}{dt^2} = -K(\varphi_i - \varphi_{i+1}) - K(\varphi_i - \varphi_{i-1}), \quad (2.49)$$

avec $M = \rho\Delta x$ où ρ désigne la densité de masse par unité de longueur de la corde. En effet, chaque point matériel est relié à ses deux plus proches voisins par deux ressorts de constante de rappel $K = \rho c^2 / \Delta x$ (voir fig. 2.11b). La force de chacun des ressorts est proportionnelle au déplacement relatif des deux points voisins.

L'énergie de la corde est donc la somme des énergies cinétiques des points matériels et des énergies potentielles des ressorts

$$U = \sum_i \left[\frac{M}{2} \left(\frac{d\varphi_i}{dt} \right)^2 + \frac{K}{2} (\varphi_i - \varphi_{i+1})^2 \right]. \quad (2.50)$$

En remplaçant M et K par leur valeur en termes des paramètres ρ , c et Δx de notre modèle discret et en passant à la limite $\Delta x \rightarrow 0$ d'une corde continue, on trouve l'énergie totale

$$U = \int_0^L \frac{\rho}{2} [(\partial_t \varphi)^2 + c^2 (\partial_x \varphi)^2] dx. \quad (2.51)$$

Remarque. L'équation (2.51) montre que la corde en mouvement a une densité d'énergie

$$u = \frac{\rho}{2} [(\partial_t \varphi)^2 + c^2 (\partial_x \varphi)^2]. \quad (2.52)$$

On peut établir une équation de conservation locale de l'énergie

$$\partial_t u + \partial_x S = 0, \quad (2.53)$$

avec le flux d'énergie

$$S = -\rho c^2 \partial_t \varphi \partial_x \varphi, \quad (2.54)$$

qui est l'analogue du vecteur de Poynting pour la corde.

La corde peut être mise en vibration soit en la lâchant après lui avoir donné une déformation initiale, soit en tapant dessus. La condition initiale est $[\varphi(x, t = 0) = \varphi_0(x), \partial_t \varphi(x, t = 0) = 0]$ dans le premier cas et $[\varphi(x, t = 0) = 0, \partial_t \varphi(x, t = 0) = \dot{\varphi}_0(x)]$ dans le deuxième cas. Il faut donc préciser la position et la vitesse initiales en chaque point de la corde pour déterminer le mouvement ultérieur car l'équation d'onde (2.48) est une équation aux dérivées du second ordre en le temps comme dans le cas de l'équation de Newton.

Cependant, comme il s'agit d'une *équation aux dérivées partielles*, nous devons aussi préciser les *conditions aux bords* exprimant la contrainte que

$$\varphi(x = 0, t) = \varphi(x = L, t) = 0. \quad (2.55)$$

2.4.3 Les modes propres de la corde vibrante

Nous savons qu'une corde de piano ou de guitare vibre de manière privilégiée selon ses modes propres ou harmoniques (voir fig. 2.12).

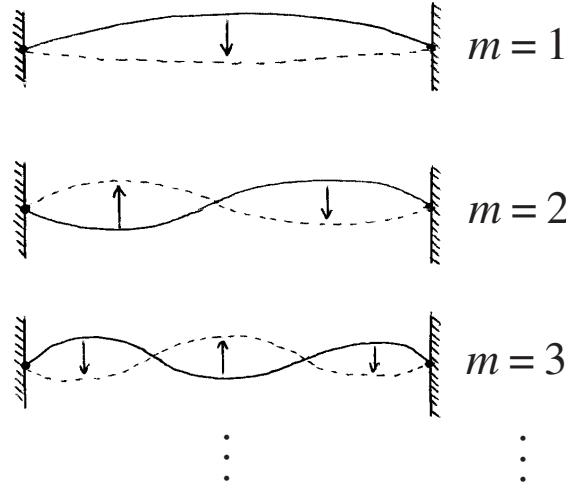


Fig. 2.12. Modes propres de vibration d'une corde: la fondamentale $m = 1$ et ses harmoniques $m = 2, 3, \dots$

Les modes propres sont des solutions oscillantes mais non propagatives de l'équation d'onde. Pour ces solutions, la dépendance temporelle est factorisée vis-à-vis de la dépendance spatiale:

$$\varphi(x, t) = T(t) X(x). \quad (2.56)$$

Si on substitue cette hypothèse dans l'équation d'onde (2.48), nous observons que cette équation se *sépare* en deux membres qui doivent donc être constants

$$\frac{1}{T} \frac{d^2T}{dt^2} = \frac{c^2}{X} \frac{d^2X}{dx^2} = -\omega^2. \quad (2.57)$$

Les modes propres sont donc de forme trigonométrique

$$\varphi(x, t) = \sin(\omega t + \alpha) \sin(kx + \beta), \quad (2.58)$$

où la pulsation ω et le nombre d'onde k obéissent à la relation de dispersion

$$\omega = ck. \quad (2.59)$$

Les conditions aux bords (2.55) sont satisfaites à tout temps si $\beta = 0$ et

$$k = \frac{m\pi}{L} \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (2.60)$$

c'est-à-dire pour les longueurs d'onde

$$\lambda = \frac{2L}{m} \quad (2.61)$$

du mode fondamental et des harmoniques. Les fréquences correspondantes,

$$\nu = \nu_m = \frac{cm}{2L} \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (2.62)$$

sont appelées *les fréquences propres* de la corde.

Comme l'équation d'ondes (2.48) est linéaire, la solution générale est obtenue en additionnant toutes les solutions particulières données par les modes propres avec des coefficients arbitraires qui déterminent l'amplitude de chacun des modes

$$\varphi(x, t) = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \cos \omega_m t + B_m \sin \omega_m t) \sin \frac{m\pi x}{L}, \quad (2.63)$$

où $\omega_m = cm\pi/L$. Les coefficients sont fixés par les conditions initiales

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi_0(x) = \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin \frac{m\pi x}{L}, \\ \dot{\varphi}_0(x) = \sum_{m=1}^{\infty} \omega_m B_m \sin \frac{m\pi x}{L}. \end{array} \right. \quad (2.64)$$

$$(2.65)$$

D'après la relation d'orthogonalité

$$\int_0^L \sin \frac{m\pi x}{L} \sin \frac{m'\pi x}{L} dx = \frac{L}{2} \delta_{mm'}, \quad (2.66)$$

les éqs. (2.64)-(2.65) impliquent

$$\left\{ \begin{array}{l} A_m = \frac{2}{L} \int_0^L \varphi_0(x) \sin \frac{m\pi x}{L} dx \\ B_m = \frac{2}{L\omega_m} \int_0^L \dot{\varphi}_0(x) \sin \frac{m\pi x}{L} dx \end{array} \right. \quad (2.67)$$

$$(2.68)$$

qui est le résultat de l'analyse de Fourier. La condition initiale de la corde permet donc d'activer chacun des modes indépendamment les uns des autres. Ils évoluent ensuite chacun en oscillant sans influencer le mouvement des autres, ce qui est la propriété remarquable des modes propres. Chaque mode propre peut donc être considéré comme un oscillateur harmonique isolé. Par conséquent, l'énergie U_m de chacun de ces oscillateurs est conservée au cours de l'évolution temporelle et nous pouvons caractériser un mouvement particulier par le spectre des énergies dans chacun des modes propres (voir fig. 2.13).

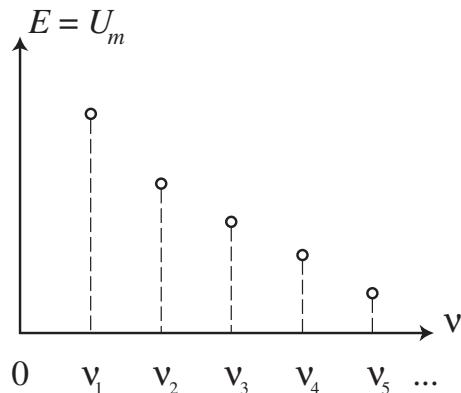


Fig. 2.13. Répartition de l'énergie de la corde sur chacun de ses modes propres de vibration: $U_{\text{corde}} = \sum_{m=1}^{\infty} U_m$.

Après l'excitation initiale, l'énergie de chacun des modes est conservée pour autant que l'on néglige les forces de frottement ainsi que les vibrations du piano causées par des perturbations extérieures. En effet, les forces de frottement vont amortir les oscillations (voir fig. 2.14a). Par ailleurs, si un tram ou un train passe près de la maison, le sol vibrera et entraînera les appuis de la corde avec lui. Dans ce cas, la corde sera mise en mouvement par l'accélération des appuis et de l'énergie sera transférée depuis le sous-système extérieur vers les différents modes de vibration de la corde. Si la perturbation extérieure est irrégulière et se prolonge, l'énergie de chacun des modes changera dans le temps d'une manière aléatoire (voir fig. 2.14b).

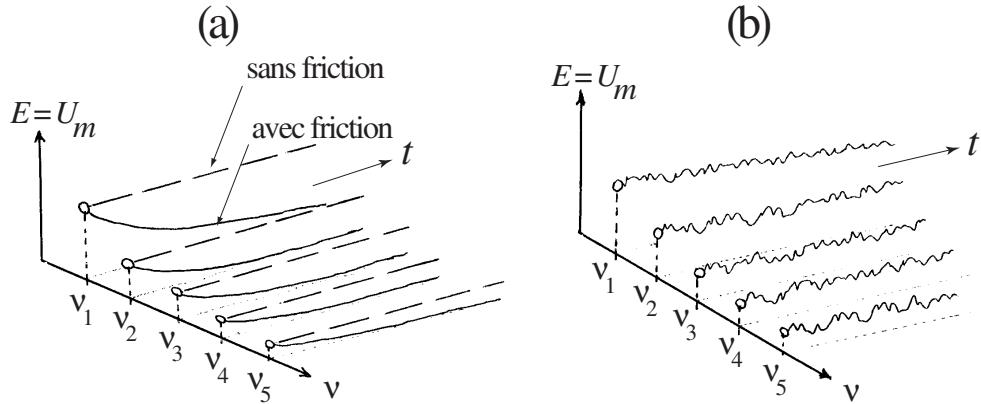


Fig. 2.14. Evolution temporelle des énergies des modes propres de la corde:
(a) en présence de friction; (b) en présence d'une perturbation irrégulière et
prolongée des points d'appui de la corde.

2.4.4 L'équipartition de l'énergie et la catastrophe ultra-violette

On peut concevoir le rayonnement thermique dans le four par analogie avec cet exemple de la corde perturbée de manière irrégulière et prolongée. Tout d'abord les ondes électromagnétiques à l'intérieur du four peuvent aussi se décomposer en modes propres de vibration du champ électromagnétique dans la cavité. Les modes électromagnétiques diffèrent de ceux de la corde notamment par leur caractère tridimensionnel et par leur plus grande vitesse de propagation. De même que la corde est continuellement perturbée par les vibrations extérieures, les modes électromagnétiques propres à la cavité sont continuellement excités par le mouvement thermique des charges électriques dans les parois du four. Ces mouvements irréguliers provoquent des changements dans l'énergie de chacun des modes à cause de l'émission et de l'absorption du champ électromagnétique dues à l'accélération des charges. Lorsque l'équilibre thermodynamique s'est établi entre les modes propres électromagnétiques et les parois du four, l'énergie continue à fluctuer aléatoirement mais l'énergie moyenne obtenue par moyenne temporelle¹ prend une valeur déterminée par la thermodynamique et la mécanique statistique. D'après le *principe d'équipartition de l'énergie* de la mécanique statistique

¹La moyenne temporelle d'une énergie fluctuante $E(t)$ se définit comme

$$\langle E \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E(t) dt.$$

classique, l'énergie moyenne sur un oscillateur harmonique à l'équilibre thermodynamique serait proportionnelle à la température T et à la constante de Boltzmann

$$k_B = 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, \quad (2.69)$$

selon

$$\langle E \rangle = k_B T. \quad (2.70)$$

Or le spectre électromagnétique possède des fréquences arbitrairement élevées qui s'étendent jusqu'aux rayons X et γ et il n'y a pas de limite connue aux fréquences électromagnétiques.

En conséquence de la physique classique, l'énergie tendrait à se répartir uniformément sur une infinité de fréquences électromagnétiques de plus en plus élevées à l'approche de l'équilibre thermodynamique. A l'équilibre thermodynamique, l'énergie totale dans le champ électromagnétique serait infini:

$$\langle U_{\text{e.m.}} \rangle = \sum_{m=1}^{\infty} \langle U_m \rangle = \infty k_B T ! \quad (2.71)$$

Voir la fig. 2.15. Cette contradiction flagrante entre la physique classique et les propriétés observées du champ électromagnétique a été appelée la *catastrophe ultraviolette*.

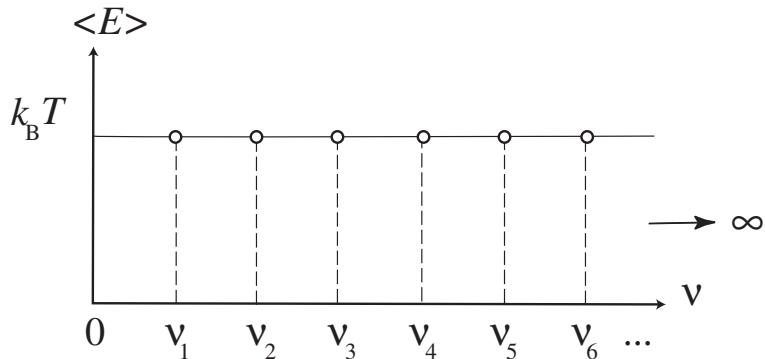


Fig. 2.15. Prédiction classique pour la distribution de l'énergie moyenne sur les modes propres électromagnétiques d'après le principe de l'équipartition de l'énergie, menant à la catastrophe ultraviolette.

2.4.5 Les modes propres d'une cavité tridimensionnelle

Cette catastrophe apparaît aussi pour une cavité tridimensionnelle comme à l'intérieur du four. Nous pouvons continuer l'analogie acoustique et considérer les modes propres de vibration d'une boîte cubique de côté L . L'équation d'onde tridimensionnelle est

$$\partial_t^2 \varphi = c^2 (\partial_x^2 \varphi + \partial_y^2 \varphi + \partial_z^2 \varphi), \quad (2.72)$$

et ses modes propres sont

$$\varphi(x, y, z, t) = \sin(\omega t + \alpha) \sin \frac{m_x \pi x}{L} \sin \frac{m_y \pi y}{L} \sin \frac{m_z \pi z}{L}, \quad (2.73)$$

avec

$$m_x, m_y, m_z = 1, 2, 3, \dots \quad (2.74)$$

Chaque mode propre est donc associé à un point tridimensionnel formé par les entiers $(m_x, m_y, m_z) \in \mathbb{N}_0^3$ (voir fig. 2.16). Les fréquences d'oscillation $\nu = \omega/2\pi$ sont ici données par

$$\nu_{m_x m_y m_z} = \frac{c}{2L} \sqrt{m_x^2 + m_y^2 + m_z^2} \quad (2.75)$$

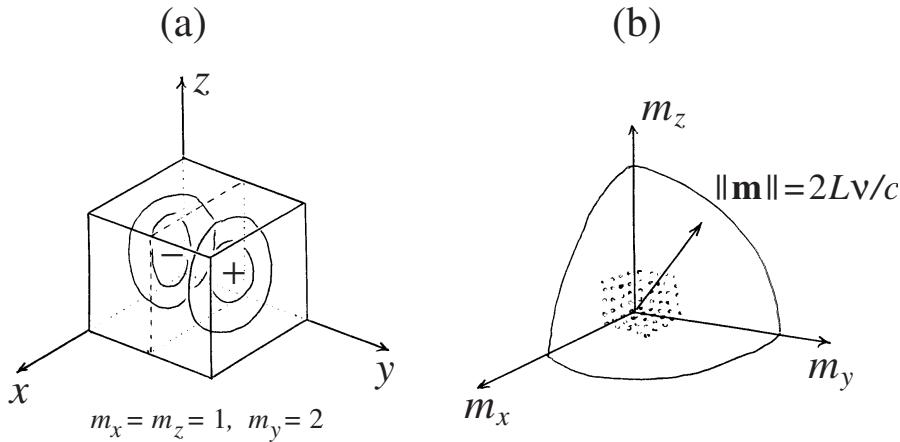


Fig. 2.16. (a) Exemple de mode propre de très basse fréquence. (b) Espace tridimensionnel des indices (m_x, m_y, m_z) des modes propres.

Le nombre \mathcal{N}_L de modes propres de fréquence $\nu_{m_x m_y m_z}$ inférieure à une fréquence ν donnée peut se calculer en comptant tous les points du réseau de la fig. 2.16b qui se trouvent à l'intérieur d'une sphère de rayon

$$\|\mathbf{m}\| = \sqrt{m_x^2 + m_y^2 + m_z^2} = 2L\nu/c. \quad (2.76)$$

Comme le réseau n'occupe que l'octant des entiers positifs, le nombre cherché est égal au rapport du huitième du volume de la sphère, sur le volume correspondant à un mode. Ce dernier volume est égal à l'unité car les indices m_x , m_y et m_z prennent des valeurs entières. Dès lors, le nombre de modes propres de fréquence inférieure à ν dans une cavité cubique de côté égal à L est donné par

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_L &= \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \|\mathbf{m}\|^3 = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2L\nu}{c} \right)^3 \\ &= \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\nu}{c} \right)^3 L^3 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{L}{\lambda} \right)^3. \end{aligned} \quad (2.77)$$

On remarque que le nombre de modes est proportionnel au volume $V = L^3$ de la cavité de sorte que le nombre de modes de fréquence inférieure à ν par unité de volume est égal à

$$\mathcal{N} = \frac{1}{L^3} \mathcal{N}_L = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\nu}{c}\right)^3. \quad (2.78)$$

On en déduit que le nombre de modes propres par unité de volume et par unité de fréquence est

$$\frac{d\mathcal{N}}{d\nu} = 4\pi \frac{\nu^2}{c^3}. \quad (2.79)$$

On observe donc que la densité spectrale des modes propres d'une cavité tridimensionnelle croît comme le carré de la fréquence. Par contre, pour une cavité unidimensionnelle comme une corde, le nombre de modes de fréquence inférieure à ν est $\mathcal{N} = 2\nu/c$ de sorte que la densité spectrale est constante comme nous le voyons sur la fig. 2.15.

Dans une cavité multidimensionnelle, il y a donc une prolifération des modes propres vers les hautes fréquences, ce qui ne permet pas d'éviter la catastrophe ultraviolette.

2.5 L'hypothèse des quanta et la distribution de Planck

2.5.1 L'hypothèse des quanta de Planck

Le problème de la catastrophe ultraviolette fut résolu par Max Planck en 1900 à Berlin. Il supposa que les énergies permises par chaque oscillateur sont des multiples entiers d'une énergie élémentaire proportionnelle à la fréquence ν de l'oscillateur

$$E_n = nh\nu \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (2.80)$$

Le coefficient de proportionnalité est la fameuse constante universelle de Planck

$$h = 6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ Joule sec.} \quad (2.81)$$

L'énergie élémentaire

$$\epsilon = h\nu \quad (2.82)$$

est l'énergie d'un *quantum de Planck*. Cette hypothèse des quanta est un changement radical vis-à-vis de la physique classique où les énergies permises forment un continu.

Cette hypothèse permet cependant de résoudre la catastrophe ultraviolette. En effet, à hautes fréquences, l'énergie d'un seul quantum (2.82) devient plus grande que l'énergie thermique moyenne $k_B T$ d'un oscillateur comme représenté sur la fig. 2.17.

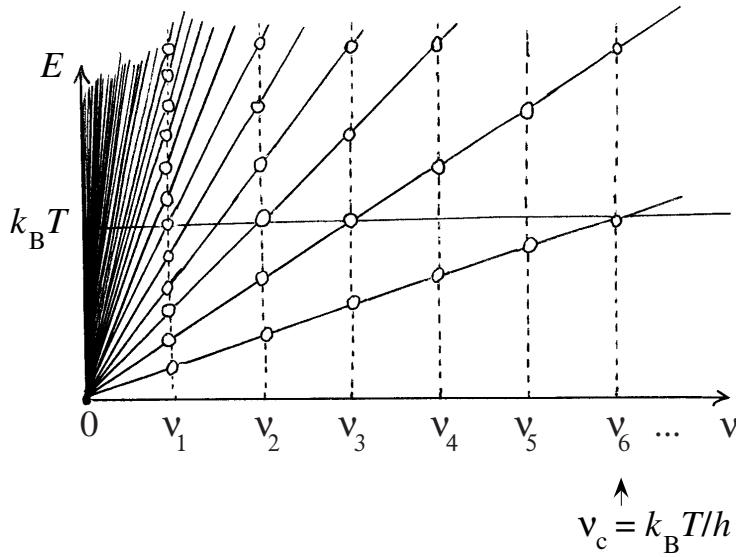


Fig. 2.17. Energies permises pour les oscillateurs du système d'après l'hypothèse des quanta de Planck.

Nous observons donc qu'il devient très improbable qu'un seul quantum d'énergie se trouve sur les oscillateurs de fréquences supérieures à $\nu_c = k_B T/h$. Aux hautes fréquences, la situation la plus probable est celle où il n'y a aucune énergie, c'est-à-dire aucun quantum sur ces oscillateurs. En effet, à cause des fluctuations thermiques, l'énergie d'un oscillateur varie de manière irrégulière dans le temps. En physique classique, l'énergie d'un oscillateur était supposée être une fonction continue du temps. Par contre, en physique quantique, elle peut être modélisée par une fonction discontinue du temps d'après l'hypothèse des quanta (2.80) et pour autant que le taux de transitions entre niveaux quantiques soit suffisamment faible.

Des arguments statistiques très généraux montrent que la probabilité que l'un des oscillateurs ait l'énergie E_n est donnée par la formule de Boltzmann:

$$P_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{k_B T}}} \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.83)$$

Cette probabilité décroît exponentiellement avec l'énergie. La somme au dénominateur garantit que la probabilité est normalisée à l'unité

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n = 1. \quad (2.84)$$

2.5. L'HYPOTHÈSE DES QUANTA ET LA DISTRIBUTION DE PLANCK 41

D'après l'hypothèse des quanta et la formule de Boltzmann, l'énergie moyenne sur un oscillateur de fréquence ν peut alors se calculer d'après

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} E_n P_n \\ &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \epsilon e^{-\frac{n\epsilon}{k_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\epsilon}{k_B T}}}\end{aligned}\quad (2.85)$$

où $E_n = n\epsilon$ et $\epsilon = h\nu$. En posant

$$x = e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} \quad (2.86)$$

l'énergie moyenne devient

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \epsilon \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nx^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n} \\ &= \epsilon x \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nx^{n-1}}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n} \\ &= \epsilon x \frac{d}{dx} \ln \sum_{n=0}^{\infty} x^n.\end{aligned}\quad (2.87)$$

Comme $x < 1$, la série est égale à

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}, \quad (2.88)$$

et on trouve que

$$\langle E \rangle = -\epsilon x \frac{d}{dx} \ln(1-x) = \frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{k_B T}} - 1}, \quad (2.89)$$

c'est-à-dire

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

(2.90)

qui est dessinée sur la fig. 2.18.

Aux basses fréquences, on retrouve le comportement classique prévu par le principe d'équipartition de l'énergie. Par contre, aux hautes fréquences, l'énergie moyenne décroît exponentiellement

$$\langle E \rangle \simeq \begin{cases} k_B T, & \nu \ll \frac{k_B T}{h}, \\ h\nu e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}, & \nu \gg \frac{k_B T}{h}. \end{cases} \quad (2.91)$$

Cette décroissance exponentielle permet d'éviter la catastrophe ultraviolette car elle contre-balance la prolifération des oscillateurs de hautes fréquences et elle assure une énergie finie pour le sous-système électromagnétique formé par tous les oscillateurs.

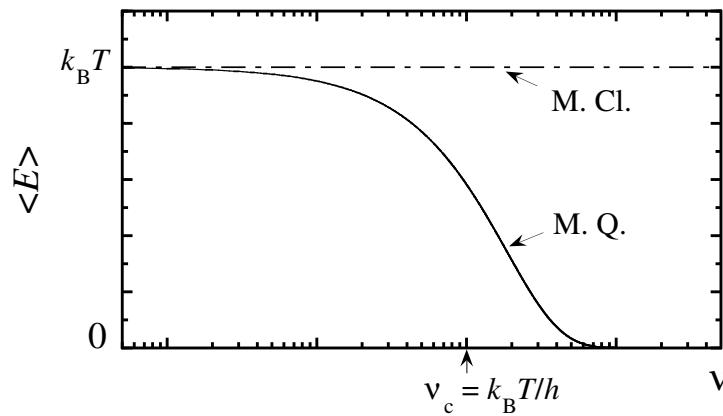


Fig. 2.18. Énergie moyenne d'un oscillateur en fonction de sa fréquence ν d'après l'hypothèse des quanta. L'échelle des fréquences ν est logarithmique.

On notera que le nombre moyen de quanta de fréquence ν est

$$\langle n \rangle = \frac{\langle E \rangle}{h\nu} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \simeq \begin{cases} \frac{k_B T}{h\nu}, & \nu \ll \frac{k_B T}{h}, \\ e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}, & \nu \gg \frac{k_B T}{h}. \end{cases} \quad (2.92)$$

On observe que le nombre moyen de quanta diverge aux basses fréquences car l'énergie de ces quanta diminue avec la fréquence alors que l'énergie moyenne d'un de ces oscillateurs approche la valeur classique $k_B T$ (voir fig. 2.19).

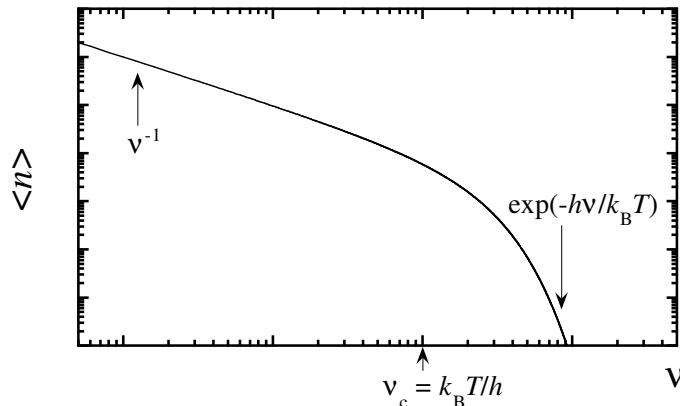


Fig. 2.19. Nombre moyen de quanta sur un oscillateur en fonction de sa fréquence ν portée en échelle logarithmique.

2.5.2 La distribution de Planck

La distribution de Planck donne l'énergie $du/d\nu$ du rayonnement thermique par unité de volume et par unité de fréquence. Cette densité d'énergie par unité de fréquence est la somme des énergies moyennes de chaque mode de vibration électromagnétique dont la fréquence est comprise entre ν et $\nu + d\nu$. Le nombre d'oscillateurs par unité de fréquence dans une cavité de volume unité est donnée par $dN/d\nu$ que nous avons déjà calculé à la formule (2.79). L'énergie moyenne par oscillateur $\langle E \rangle$ est donnée par (2.90). De plus, on doit tenir compte des deux polarisations possibles pour la lumière car le champ électrique peut osciller dans deux directions perpendiculaires pour chaque mode propre de la cavité. Il faut donc multiplier par un facteur 2. Ainsi la densité d'énergie par unité de fréquence est donnée par

$$\frac{du}{d\nu} = 2 \frac{dN}{d\nu} \langle E \rangle \quad (2.93)$$

Finalement, nous trouvons la distribution de Planck

$$\boxed{\frac{du}{d\nu} = 8\pi \frac{\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}} \quad (2.94)$$

qui est dessinée sur la fig. 2.20.

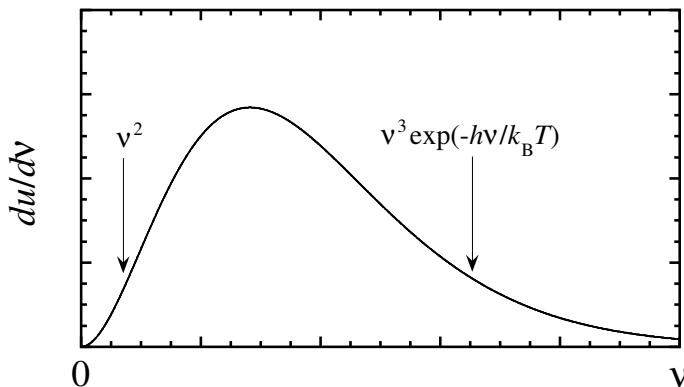


Fig. 2.20. Distribution spectrale du corps noir de Planck en fonction de la fréquence ν .

A basse fréquence, la densité spectrale s'annule comme le carré de la fréquence ν^2 , ce qui caractérise une cavité tridimensionnelle et qui est appelé la loi de

Rayleigh-Jeans:

$$\frac{du}{d\nu} = \begin{cases} 8\pi \frac{\nu^2}{c^3} k_B T, & \nu \ll \frac{k_B T}{h}, \\ 8\pi \frac{h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}, & \nu \gg \frac{k_B T}{h}. \end{cases} \quad (2.95)$$

Par contre, la densité spectrale décroît exponentiellement à haute fréquence, ce qui assure une densité totale d'énergie qui est finie. En effet, nous calculons que

$$\begin{aligned} u(T) &= \int_0^\infty \frac{du}{d\nu} d\nu = \int_0^\infty \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu \\ &= \frac{8\pi}{(hc)^3} (k_B T)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \end{aligned} \quad (2.96)$$

et que

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^\infty x^3 \sum_{m=0}^\infty e^{-(m+1)x} dx = \frac{\pi^4}{15}. \quad (2.97)$$

Dès lors, l'énergie totale par unité de volume dans le rayonnement thermique à la température T est finie et donnée par

$$u(T) = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15(hc)^3} T^4. \quad (2.98)$$

De même, la capacité calorifique du champ électromagnétique est finie et proportionnelle au cube de la température

$$C_v(T) = \frac{du}{dT} = \frac{32\pi^5 k_B^4}{15(hc)^3} T^3. \quad (2.99)$$

Grâce à l'hypothèse des quanta, la catastrophe ultraviolette est donc évitée.

Souvent, la densité d'énergie n'est pas directement mesurable et on définit: *La radiance R qui est l'énergie émise par unité de temps et par unité de surface.*

On peut montrer (voir exercices) que, pour un corps noir, la radiance est proportionnelle à la densité totale d'énergie et à la vitesse de la lumière

$$R(T) = \frac{c}{4} u(T) = \sigma T^4, \quad (2.100)$$

où

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2} = 5.67051 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{K}^4, \quad (2.101)$$

est la constante de Stefan-Boltzmann dont la valeur fut déterminée expérimentalement avant les travaux de Planck, ce qui permit de déterminer la valeur de la constante de Planck.

2.5. L'HYPOTHÈSE DES QUANTA ET LA DISTRIBUTION DE PLANCK

La distribution spectrale de la radiance est proportionnelle à la distribution spectrale de l'énergie et à la vitesse de la lumière

$$\frac{dR}{d\nu} = \frac{c}{4} \frac{du}{d\nu}, \quad (2.102)$$

pour un corps noir.

Pour un corps gris, la radiance et sa distribution spectrale sont

$$R = e \frac{c}{4} u \quad \text{et} \quad \frac{dR}{d\nu} = e \frac{c}{4} \frac{du}{d\nu}, \quad (2.103)$$

où $0 < e < 1$ est l'émissivité ou pouvoir émissif. Cette grandeur dépend du matériau, de la température et de la géométrie du corps gris. En première approximation, on suppose que le pouvoir émissif ne dépend pas de la fréquence. Pour un corps noir, l'émissivité devient égale à l'unité, $e = 1$.

Ces comportements prédis par l'hypothèse des quanta sont remarquablement bien vérifiés expérimentalement comme nous pouvons déjà l'observer pour le rayonnement solaire sur la fig. 2.7. Aux courtes longueurs d'onde la distribution spectrale du rayonnement décroît très vite créant un maximum à une certaine longueur d'onde qui permet de déterminer la température de l'étoile.

Très récemment, la sonde spatiale COBE a effectué une observation de la distribution spectrale du fond cosmique de rayonnement thermique. Depuis, la découverte par Penzias et Wilson en 1965, nous savons que le cosmos baigne dans un rayonnement thermique qui serait la signature des températures extrêmes à l'origine de l'Univers. La sonde COBE a révélé que le rayonnement thermique du cosmos obéit presque parfaitement à une distribution de Planck d'une température $T = 2.735$ K (voir fig. 2.21).

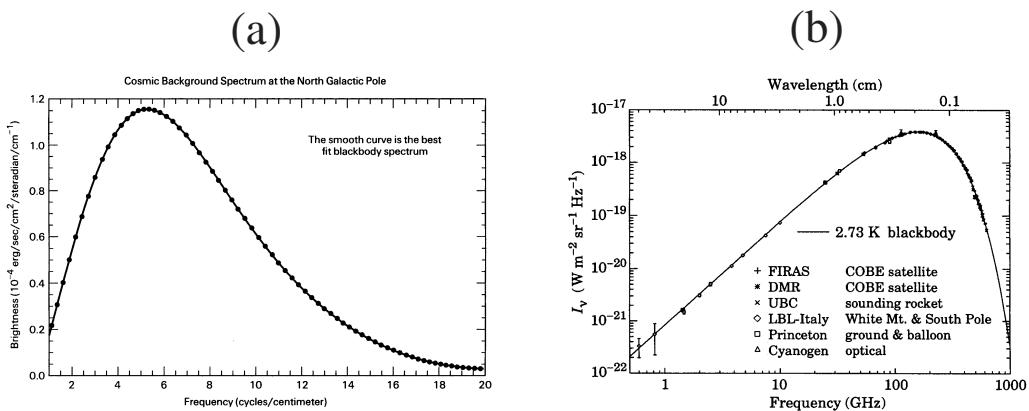


Fig. 2.21. (a) Résultats des observations du fond cosmique de rayonnement thermique par la sonde COBE (points). La ligne noire est la distribution de Planck ajustée aux points observés [2.5]. (b) Compilation de toutes les observations du fond cosmique de rayonnement thermique [2.6].

2.6 Le concept de photon

2.6.1 L'hypothèse des quanta revue par Einstein

Einstein fut encore plus audacieux que Planck car il supposa que les quanta sont des excitations du champ électromagnétique qui sont analogues à des particules et il leur attribua non seulement l'énergie (2.82) mais aussi une impulsion.

Dans sa théorie de la relativité restreinte, Einstein montra que l'énergie ϵ et l'impulsion \mathbf{p} d'une particule de masse m sont reliées à sa vitesse \mathbf{v} d'après

$$\epsilon = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (2.104)$$

$$\mathbf{p} = \frac{m\mathbf{v}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (2.105)$$

où c est la vitesse de la lumière et $v = \|\mathbf{v}\|$. Si nous éliminons la vitesse entre ces relations et comme $p = \|\mathbf{p}\|$, nous obtenons

$$\epsilon = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2} \quad (2.106)$$

qui est représenté sur la fig. 2.22.

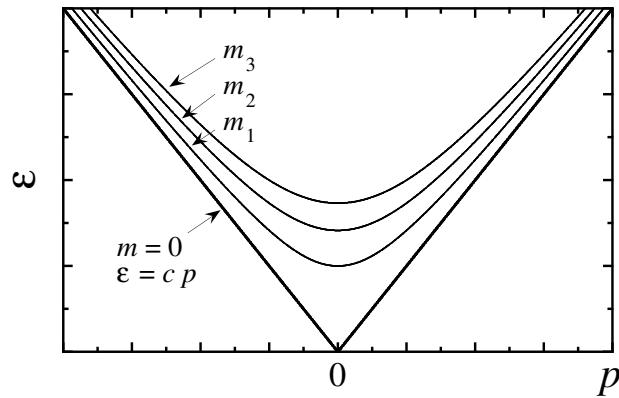


Fig. 2.22. Énergie ϵ en fonction de l'impulsion pour des particules relativistes de masses différentes: $m = 0 < m_1 < m_2 < m_3$.

Lorsque la masse de la particule est nulle, la relation entre l'énergie relativiste ϵ et l'impulsion est

$$\epsilon = c p \quad \text{si} \quad m = 0. \quad (2.107)$$

Si nous éliminons la masse entre les relations (2.104) et (2.105), la vitesse de la particule est donnée par

$$\mathbf{v} = \frac{c^2 \mathbf{p}}{\epsilon}. \quad (2.108)$$

La vitesse d'une particule pour laquelle $\epsilon = cp$ est donc toujours égale à la vitesse de la lumière: $\mathbf{v} = c\mathbf{n}$ où $\mathbf{n} = \mathbf{p}/p$ est la direction de propagation. Réciproquement, une particule se déplaçant à la vitesse de la lumière doit être de masse nulle sinon son énergie et son impulsions seraient infinies.

Pour Einstein, il est donc naturel de supposer que les quanta de lumière ont une masse nulle. D'après la relation (2.107) et l'énergie (2.82) d'un quantum, il en déduit que la valeur de l'impulsion est donnée par

$$p = \frac{\epsilon}{c} = \frac{h\nu}{c}. \quad (2.109)$$

Comme la fréquence est reliée à la longueur d'onde par $\nu = c/\lambda$, il trouve que l'impulsion est reliée à l'impulsion d'après

$$p = \frac{h}{\lambda}. \quad (2.110)$$

Selon Einstein, la fréquence ν d'une onde électromagnétique définit l'énergie ϵ d'un quantum tandis que sa longueur d'onde λ définit l'impulsion p de ce quantum:

$$\boxed{\begin{cases} \epsilon = h\nu \\ p = \frac{h}{\lambda} \end{cases}} \quad (2.111)$$

$$(2.112)$$

Au travers de la constante de Planck, l'énergie se trouve ainsi associée à une oscillation temporelle alors que l'impulsion est associée à une oscillation spatiale. Un quantum de lumière se présente donc tout à la fois sous un aspect ondulatoire d'après

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (2.113)$$

et sous un aspect mécanique d'après

$$\epsilon = c p. \quad (2.114)$$

2.6.2 Le photon comme un quantum de lumière

Il faut insister sur le fait que le quantum de lumière n'est pas une particule au sens classique du terme. Que le quantum de lumière possède une énergie et une impulsion bien définies et reliées par (2.114) ne suffit pas pour affirmer que le quantum de lumière est une particule classique.

Pour cela, il faudrait en effet que le quantum ait une position bien définie en même temps de son impulsion. Ceci n'est jamais le cas car le quantum de lumière reste associé à une onde électromagnétique dont la longueur d'onde $\lambda = h/p$ est fixée par l'impulsion. Ce résultat empêche le quantum de lumière d'être localisé à mieux qu'une longueur d'onde λ . Une localisation est certainement possible dans des paquets de lumière produits par des lasers. Des paquets d'une durée d'environ $\Delta t = 5$ femtosecondes $= 5 \cdot 10^{-15}$ sec peuvent actuellement être produits dans le visible à $\lambda \simeq 5000$ Å. La longueur d'un tel paquet est de l'ordre de trois longueurs d'onde

$$\Delta x = c \Delta t \simeq 15000 \text{ Å} \simeq 3 \lambda. \quad (2.115)$$

Un tel paquet de lumière n'est sûrement pas monochromatique car il se compose de plus d'une seule longueur d'onde pour assurer sa localisation. Néanmoins, il reste d'une couleur relativement bien définie. La production d'un paquet de longueur plus courte que la longueur d'onde associée à cette couleur nécessiterait l'utilisation d'une lumière de plus courte longueur d'onde et donc d'impulsion plus élevée. Une meilleure localisation d'un quantum de lumière ne serait donc possible qu'au détriment de la précision sur son impulsion d'après la relation

$$\Delta x \Delta p \sim h, \quad (2.116)$$

ce qui empêche irrémédiablement un quantum de lumière d'avoir simultanément une position et une impulsion bien définies. Nous pouvons conclure que le quantum de lumière ne présente que la moitié des propriétés d'une particule classique, à savoir une impulsion et une énergie. L'autre moitié, c'est-à-dire une position et un temps, est remplacée par l'aspect ondulatoire qui est gouverné *de facto* par les équations de Maxwell.

Nous noterons ici que les relations (2.111) et (2.112) ne sont exactement valables que pour des quanta de lumière associés aux ondes électromagnétiques planes (2.26) vérifiant (2.37) et (2.38). Les relations entre l'énergie ϵ et la pulsation ω et entre l'impulsion \mathbf{p} et le vecteur d'onde \mathbf{k} de ces ondes planes sont donc

$$\boxed{\begin{cases} \epsilon = \hbar \omega \\ \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \end{cases}} \quad (2.117) \quad (2.118)$$

où l'on a introduit la constante “hbar”

$$\boxed{\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05457266 \cdot 10^{-34} \text{ J sec}} \quad (2.119)$$

La relation de dispersion $\omega = ck$ qui caractérise les propriétés ondulatoires des quanta de lumière se traduit par la relation $\epsilon = cp$ qui gouverne les propriétés mécaniques de ces quanta.

Remarque. Dans le même ordre d'idées, on notera que les champs électriques et magnétiques statiques comme le champ coulombien ne sont pas quantifiés car leur fréquence est nulle $\nu = 0$ de sorte que les quanta associés à ces champs ont une énergie nulle $\epsilon = 0$ et les énergies permises pour ces champs forment donc un continu.

Le concept de quantum de lumière d'Einstein fut baptisé *photon* par le physico-chimiste G. N. Lewis seulement en 1926 [2.7] à la suite de plusieurs expériences vérifiant les prédictions des hypothèses de Planck et d'Einstein comme celles de Millikan sur l'effet photoélectrique et celles de Compton sur l'effet du même nom.

Le photon est ainsi un quantum du champ électromagnétique. Le photon est de masse nulle. Un photon associé à une onde plane (2.26) transporte donc l'énergie (2.117) et l'impulsion (2.118) et il peut avoir deux polarisations possibles qui sont chacunes perpendiculaires à son impulsion.

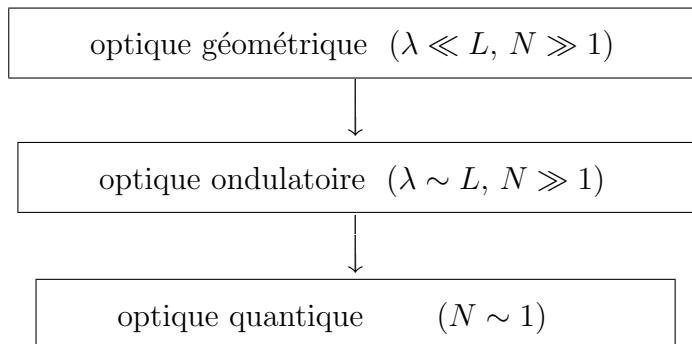


Table 2.2. Evolution historique de l'optique. λ est la longueur d'onde du champ électromagnétique comparé à la taille L des obstacles rencontrés lors de la propagation. N est le nombre de photons dans l'onde.

Tous les travaux depuis ceux de Max Planck ont ouvert un nouveau domaine de l'optique appelé l'optique quantique (voir la table 2.2). En *optique géométrique*, la lumière est supposée suivre des rayons lumineux qui ont des trajets bien définis dans l'espace, ce qui ne se produit que lorsque la longueur d'onde λ de la lumière est négligeable vis-à-vis de la taille L des obstacles rencontrés lors de la propagation ou vis-à-vis du rayon de courbure L des rayons lumineux. Si la longueur d'onde devient du même ordre de grandeur que la taille des obstacles, la lumière présente des phénomènes ondulatoires comme la diffraction, qui sont décrits en *optique ondulatoire*. En optique ondulatoire, le champ électromagnétique est régi par les équations de Maxwell comme un champ classique non-quantifié car le nombre de photons par unité de volume dans les ondes lumineuses habituelles est très grand. Ce nombre de photons peut être évalué

pour une onde plane de fréquence ν en divisant l'énergie électromagnétique de l'onde dans un volume V par l'énergie d'un photon

$$N \sim \frac{\varepsilon_0 \mathbf{E}_0^2 V}{h\nu}, \quad (2.120)$$

où \mathbf{E}_0 désigne l'amplitude maximale du champ électrique dans l'onde et ε_0 la permittivité du vide. On notera que l'intensité de la lumière est proportionnelle au carré \mathbf{E}_0^2 du champ électrique.

Dans la plupart des cas, le champ électromagnétique se comporte classiquement car l'intensité est suffisamment élevée pour que $N \gg 1$, ce qui est spécialement le cas aux basses fréquences pour les ondes radiophoniques par exemple.

Remarque. Si le champ électromagnétique est statique, sa fréquence s'annule $\nu = 0$ et le nombre de photons (2.120) devient arbitrairement grand, ce qui montre que les champs électromagnétiques statiques restent toujours de nature classique.

Cependant, lorsque le nombre de photons est de l'ordre de l'unité, $N \sim 1$, des phénomènes quantiques affectent le champ électromagnétique comme c'est toujours le cas à des fréquences suffisamment élevées. Ces phénomènes sont décrits par l'optique quantique qui a connu des développements considérables depuis l'avènement des lasers.

Il est important de bien comprendre que l'introduction du concept de photon n'est certainement pas un retour à l'optique géométrique où la lumière était décrite comme des particules au sens classique du terme. Avec Planck et Einstein, cette ancienne conception remontant à Newton est définitivement révolue.

2.7 L'effet photoélectrique

L'effet photoélectrique fut déjà observé vers 1889 par Hertz dans ses fameuses expériences démontrant l'existence des ondes électromagnétiques. Dans ses expériences, Hertz détectait ces ondes par la formation d'une étincelle entre les deux pièces métalliques légèrement séparées et il observa que l'illumination des sphères par de la lumière ultraviolette favorisait la formation de l'étincelle.

Après les travaux d'Einstein en 1905, Millikan et d'autres étudièrent expérimentalement l'effet photoélectrique pour déterminer la valeur de la constante de Planck.

L'appareil expérimental se compose d'un tube à vide avec une anode et une photocathode qui peut être illuminée par une lumière de fréquence variable et connue. Cette lumière peut provenir par exemple d'une lampe à mercure dont on connaît le spectre de fréquence par spectroscopie (voir fig. 2.23).

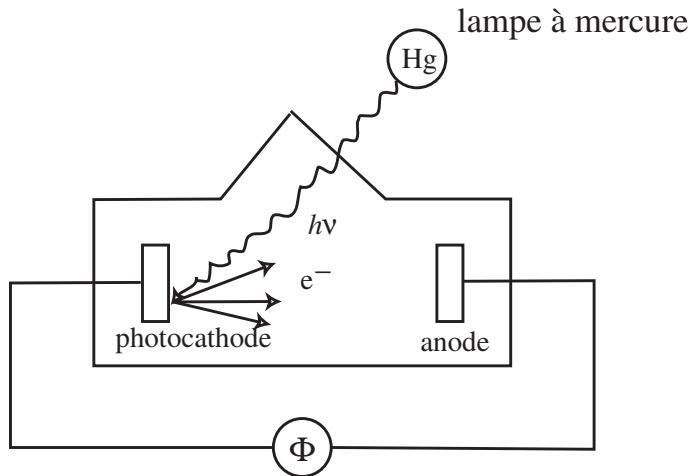


Fig. 2.23. Schéma de l'expérience sur l'effet photoélectrique.

Cette expérience révèle que l'éclairement de la photocathode provoque un courant tel que:

1. La photocathode émet des électrons appelés photoélectrons, mais pas d'ions car les électrons sont beaucoup plus légers que les ions;
2. Le courant est proportionnel à l'intensité de la source lumineuse;
3. L'énergie des photoélectrons varie linéairement avec la fréquence ν de la lumière, mais elle est indépendante de l'intensité de la lumière.

Si les deux premiers résultats peuvent se comprendre de manière générale, par contre, le troisième est incompréhensible par des arguments classiques et Einstein invoqua l'hypothèse des quanta de Planck pour l'expliquer.

Considérons le diagramme de l'énergie d'un électron dans le système (voir fig. 2.24).

Sur ce diagramme, nous représentons tout d'abord l'énergie potentielle d'un électron le long d'un axe x joignant la photocathode à l'anode en l'absence de différence de potentiel électrique (traits pleins sur la fig. 2.24). L'énergie potentielle forme des cuvettes dans la photocathode et l'anode car les électrons sont liés à l'intérieur des métaux qui les constituent. Pour la simplicité, on supposera que la photocathode et l'anode sont composées du même métal de sorte que la cuvette est aussi profonde à gauche qu'à droite. Entre les deux électrodes, l'énergie potentielle est constante car il n'y a pas de champ électrique en l'absence de différence de potentiel, $\Phi = 0$.

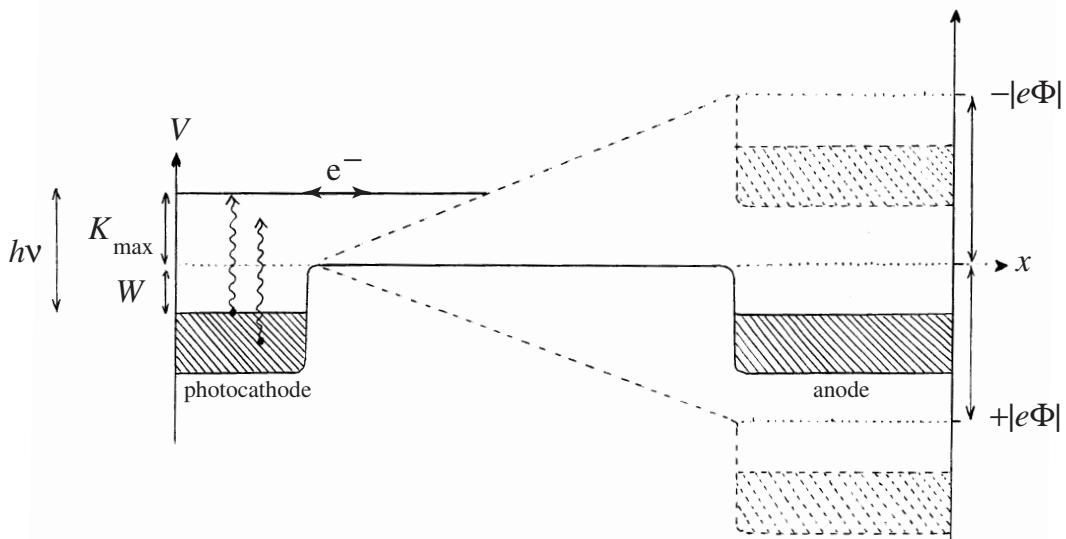


Fig. 2.24. Energie potentielle d'un électron dans le système constitué de la photocathode, de l'anode et du vide entre les deux: en traits pleins, lorsque la différence de potentiel électrique est nulle $\Phi = 0$; en traits pointillés, lorsque $\Phi \neq 0$.

A l'intérieur des cuvettes de potentiel, les électrons peuvent avoir différentes énergies possibles de mouvement interne dans le métal (zones hachurées sur la fig. 2.24). Pour qu'un électron sorte du métal, il faut lui fournir au moins une certaine énergie W pour monter au-dessus du bord de la cuvette. Cette énergie W est appelée le *travail d'extraction* qui est une grandeur caractéristique du métal composant l'électrode et de son état de surface. Une grandeur équivalente est le *potentiel de contact*, $\Phi_c = W/e$.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel entre les électrodes, il se crée un champ électrique entre celles-ci et l'énergie potentielle y varie linéairement. Lorsque la photocathode est chargée négativement ($\Phi > 0$), l'énergie potentielle décroît vers l'anode. Par contre, si la photocathode est chargée positivement ($\Phi < 0$), l'énergie potentielle croît vers l'anode (traits pointillés sur la fig. 2.24).

Supposons maintenant que l'on illumine la photocathode. L'absorption d'un photon par un électron de la photocathode augmente son énergie de $\epsilon = h\nu$ d'après l'hypothèse des quanta de Planck. Cette énergie peut être suffisante pour que l'électron franchisse le bord de la cuvette de potentiel si $h\nu > W$. Cet électron peut alors s'échapper de la photocathode et se déplacer entre les électrodes. Si la différence de potentiel entre les électrodes est positive ($\Phi > 0$), l'électron sera attiré vers l'anode et le courant sera important. Par contre, si $\Phi < 0$, l'électron rencontre un potentiel croissant qui tend à le ramener vers la photocathode et le courant sera faible ou pourra même devenir négatif (voir fig. 2.25).

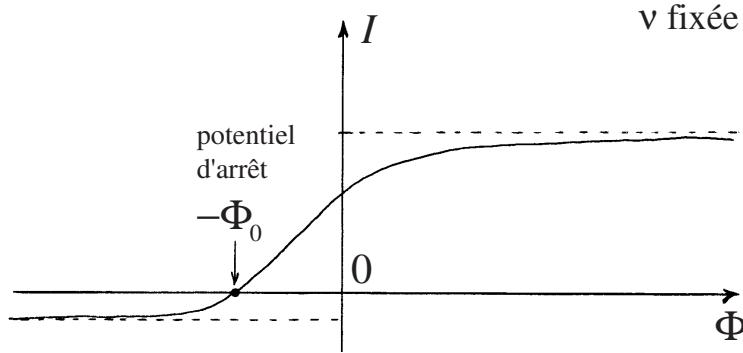


Fig. 2.25. Courant I entre l'anode et la photocathode en fonction de la différence de potentiel Φ .

Pour arrêter le courant, il faut donc une différence de potentiel négative, $\Phi = -\Phi_0$, qui est appelée le *potentiel d'arrêt* Φ_0 . Pour ce potentiel, aucun des électrons éjectés de la photocathode ne peut atteindre l'anode. Les électrons qui ont la plus grande énergie cinétique K_{\max} sont ceux dont l'énergie de liaison dans le métal est précisément égale à W (c'est-à-dire qu'ils ne sont pas liés plus fortement). De plus, les électrons doivent être éjectés perpendiculairement à la surface de la photocathode pour que toute leur énergie cinétique contribue à atteindre l'anode. Cette énergie cinétique doit égaler l'énergie potentielle d'arrêt $e\Phi_0$ lorsque le courant s'annule de sorte que le bilan d'énergie de ces photoélectrons est

$$K_{\max} = \frac{1}{2}mv_{\max}^2 = h\nu - W = e\Phi_0 \quad (2.121)$$

On trouve ainsi que le potentiel d'arrêt varie linéairement avec la fréquence des photons absorbés

$$\Phi_0 = \frac{h\nu}{e} - \frac{W}{e} = \frac{h\nu}{e} - \Phi_c \quad (2.122)$$

La mesure du potentiel d'arrêt pour plusieurs fréquences permet donc la détermination du rapport h/e de la constante de Planck sur la charge de l'électron (voir fig. 2.26).

On remarquera que le potentiel d'arrêt s'annule à la fréquence $\nu_c = \frac{e\Phi_c}{h} = \frac{W}{h}$ où le photon incident a juste l'énergie suffisante pour extraire des électrons du métal. On peut ainsi mesurer le travail d'extraction W , ou le potentiel de contact Φ_c , pour chaque métal ou semiconducteur composant la photocathode.

Par ailleurs, Millikan mesura en 1910 la charge de l'électron grâce à sa célèbre expérience d'une gouttelette d'huile chargée électriquement. La connaissance du rapport h/e et de e lui permit de déterminer la constante de Planck h .

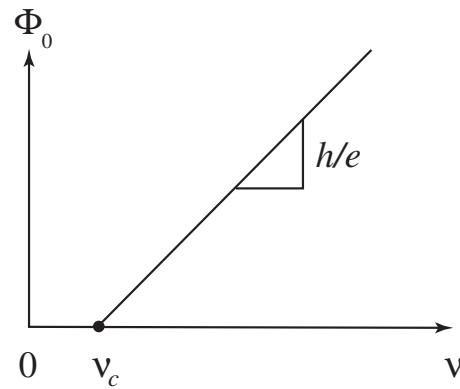


Fig. 2.26. Potentiel d'arrêt Φ_0 en fonction de la fréquence ν .

Remarquons qu'à l'heure actuelle, les valeurs de la constante de Planck et de la charge de l'électron sont déterminées en métrologie avec plus grande précision en combinant:

1. *l'effet Josephson en superconductivité* qui donne h/e , avec
2. *l'effet Hall quantique* qui donne h/e^2 .

En conclusion, l'effet photoélectrique permet une vérification expérimentale de l'hypothèse de Planck que la lumière est absorbée sous la forme de photons d'énergie (2.117).

2.8 L'effet Compton

La relation d'Einstein (2.118) pour l'impulsion d'un photon fut vérifiée finalement par Compton en 1921 dans une expérience de collision entre rayons X et électrons dans la matière (voir fig. 2.27).

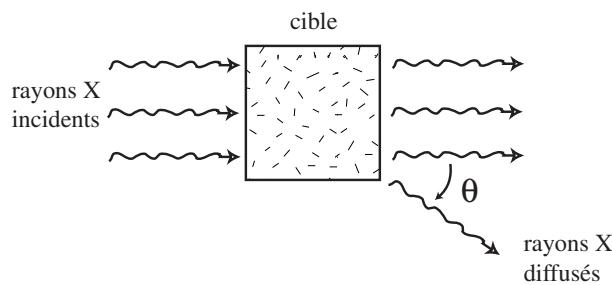


Fig. 2.27. Schéma du dispositif expérimental de Compton.

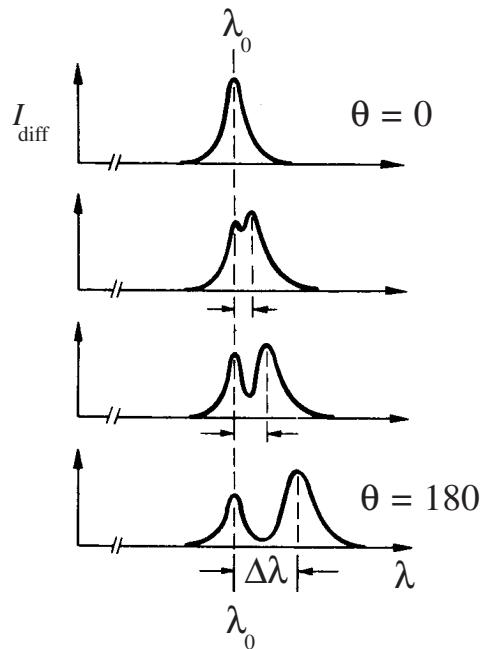


Fig. 2.28. Intensité des rayons X diffusés en fonction de leur longueur d'onde λ et de l'angle θ de diffusion (adapté de [2.1]).

Compton soumit une cible à un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ_0 et il observa le spectre de longueurs d'onde des rayons X diffusés d'un angle θ par la cible (voir fig. 2.28).

A un angle θ , le spectre des rayons X présente un pic à la longueur d'onde λ_0 des rayons incidents mais aussi un second pic à une longueur d'onde plus grande $\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda$ telle que

$$\Delta\lambda = \lambda_C(1 - \cos\theta) \quad (2.123)$$

où la longueur d'onde de Compton

$$\lambda_C = 0.024 \text{ \AA} \quad (2.124)$$

fut observée être indépendante de la longueur d'onde λ_0 des rayons X incidents et du matériau composant la cible! Seule l'intensité du second pic apparaît dépendre du matériau. Ce résultat étonnant peut s'expliquer par une collision entre un photon X de longueur d'onde λ_0 avec un électron de la cible. Après la collision, l'électron est mis en mouvement et un autre photon X de la longueur d'onde $\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda$ est émis. La collision est traitée en appliquant les lois de conservation de l'énergie totale et de l'impulsion totale.

L'énergie des photons X est si grande que la collision doit se traiter selon la relativité restreinte. L'électron peut être supposé au repos dans la cible avant la collision (voir fig. 2.29).

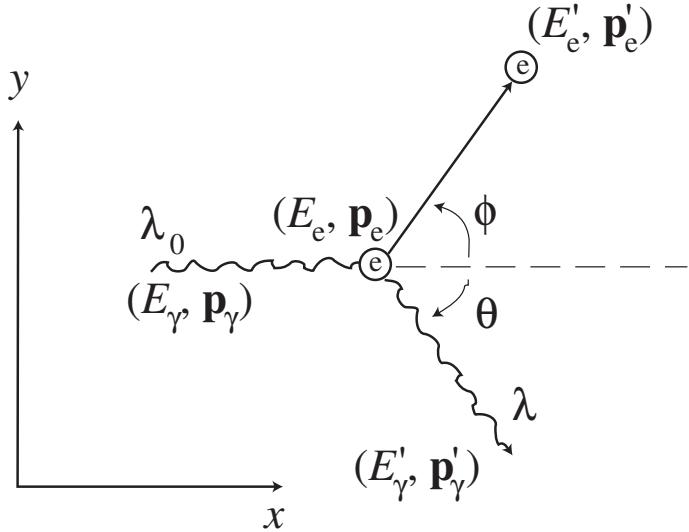


Fig. 2.29. Géométrie de la collision entre un photon et un électron.

Avant la collision, l'électron et le photon ont les énergies et impulsions relativistes suivantes:

$$\text{électron} \quad \begin{cases} E_e = mc^2 \\ p_{xe} = 0 \\ p_{ye} = 0 \end{cases} \quad (2.125)$$

$$\text{photon} \quad \begin{cases} E_\gamma = h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0} \\ p_{x\gamma} = \frac{h\nu_0}{c} = \frac{h}{\lambda_0} \\ p_{y\gamma} = 0 \end{cases} \quad (2.126)$$

Après la collision, les énergies et impulsions sont

$$\text{électron} \quad \begin{cases} E'_e = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p'_e{}^2} \\ p'_{xe} = p'_e \cos \phi \\ p'_{ye} = p'_e \sin \phi \end{cases} \quad (2.127)$$

$$\text{photon} \quad \begin{cases} E'_\gamma = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \\ p'_{x\gamma} = \frac{h\nu}{c} \cos \theta \\ p'_{y\gamma} = -\frac{h\nu}{c} \sin \theta \end{cases} \quad (2.128)$$

Les conservations de l'énergie et de l'impulsion

$$\begin{cases} E_e + E_\gamma = E'_e + E'_\gamma \\ \mathbf{p}_e + \mathbf{p}_\gamma = \mathbf{p}'_e + \mathbf{p}'_\gamma \end{cases} \quad (2.129)$$

impliquent

$$\left\{ \begin{array}{lcl} mc^2 + h\nu_0 & = & \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p'_e{}^2} + h\nu \\ 0 + \frac{h\nu_0}{c} & = & p'_e \cos \phi + \frac{h\nu}{c} \cos \theta \end{array} \right. \quad (2.130)$$

$$\left. \begin{array}{lcl} 0 + 0 & = & p'_e \sin \phi - \frac{h\nu}{c} \sin \theta \end{array} \right. \quad (2.131)$$

$$\left. \begin{array}{lcl} 0 + 0 & = & p'_e \sin \phi - \frac{h\nu}{c} \sin \theta \end{array} \right. \quad (2.132)$$

D'après (2.131) et (2.132), l'impulsion de l'électron après collision est

$$p'_e = \frac{h}{c} \sqrt{\nu_0^2 - 2\nu_0\nu \cos \theta + \nu^2} \quad (2.133)$$

car $\cos^2 \phi + \sin^2 \phi = 1$. En faisant passer le terme $h\nu$ dans le membre de gauche de l'éq. (2.130) et en éllevant au carré, on trouve successivement

$$(mc^2 + h\nu_0 - h\nu)^2 = m^2c^4 + c^2p_e'^2 \quad (2.134)$$

$$m^2c^4 + 2mc^2h(\nu_0 - \nu) + h^2\nu_0^2 - 2h^2\nu_0\nu + h^2\nu^2 = m^2c^4 + h^2\nu_0^2 - 2h^2\nu_0\nu \cos \theta + h^2\nu^2 \quad (2.135)$$

et en simplifiant les deux membres

$$mc^2(\nu_0 - \nu) = h\nu_0\nu(1 - \cos \theta) \quad (2.136)$$

Si on divise les deux membres par $mc\nu_0\nu$ et que l'on utilise les relations $\lambda_0 = c/\nu_0$ et $\lambda = c/\nu$, on trouve finalement la relation (2.123) observée expérimentalement

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{m_e c}(1 - \cos \theta) \quad (2.137)$$

ce qui permet de retrouver la valeur de la longueur d'onde de Compton (2.124)

$$\lambda_C \equiv \frac{h}{m_e c} \quad (2.138)$$

comme le rapport entre la constante de Planck sur la masse de l'électron multipliée par la vitesse de la lumière.

L'émission des électrons lors des collisions avec les rayons X fut observée par Compton et Simon en 1925 tandis que l'émission simultanée de l'électron et du photon fut détectée en coïncidence par Bothe et Geiger en 1925, achevant la confirmation expérimentale éclatante des hypothèses de quanta électromagnétiques de Planck et d'Einstein. L'année suivante, en 1926, ces quanta du champ électromagnétique furent baptisés "photon" par le physico-chimiste G. N. Lewis en analogie avec l'électron [2.7].

Exercices sur le photon et le rayonnement thermique

2.1. Quelques photons ...

- a. Vous écoutez Radio-Campus qui émet à 104.3 MHz depuis le 24 novembre 1998. Quelle est la longueur d'onde et l'énergie en électron-Volt (eV) des photons reçus par votre poste radio ?

- b. Même question pour les ondes électromagnétiques engendrées par le 50 Hz du réseau électrique.
- c. Estimer l'ordre de grandeur de la fréquence, de la longueur d'onde, et de l'énergie (en eV) des photons du rayonnement thermique du corps humain? Dans quel domaine spectral se situent ces photons? Connaissez-vous des méthodes de détection de ce rayonnement?

2.2. *Le photon et l'effet photoélectrique*

Dans l'expérience photoélectrique, la lampe à mercure émet à différentes longueurs d'onde: ..., 3125.5, 3131.6, 3654.8, 4046.6, 4358.3, ... Å. Quelle est l'énergie de ces photons en eV?

Comparer la longueur d'onde de ces photons avec la taille d'un atome de mercure (diamètre $\simeq 3\text{ \AA}$). Imaginer que l'atome de mercure soit agrandi jusqu'à la taille d'une pomme (diamètre $\simeq 10\text{ cm}$): à cette échelle, quelle serait la longueur d'onde d'un photon émis par cet atome de mercure? Comparer les caractéristiques de ces photons avec ceux de l'ex. 2.1.

Supposons que le potentiel d'extraction de la photocathode est $W = e\Phi_c = 2\text{ eV}$. Quelle est la vitesse d'un photoélectron lors de son émission après absorption d'un photon d'une des longueurs d'onde du mercure (voir ci-dessus)? Comparer à la vitesse de la lumière. Quelle est la longueur d'onde de de Broglie de l'électron lors de l'émission?

2.3. *La distribution de Planck du rayonnement thermique*

- a. Sachant que la distribution en fréquence de la densité d'énergie dans le rayonnement thermique est donnée par la loi de Planck,

$$\frac{du}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1}, \quad (2.139)$$

calculer le nombre total de photons par unité de volume dans un gaz de photons à la température T . Utiliser les formules suivantes:

$$\frac{1}{e^x - 1} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx}, \quad (2.140)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^{-3} = 1.2020569. \quad (2.141)$$

- b. Quel est le nombre moyen de photons par cm^3 à la température ambiante?
- c. Quel est le nombre de photons par cm^3 dans le cosmos qui est à la température $T = 2.735\text{ K}$?

- 2.4. Quelle est la fréquence où la distribution spectrale en fréquence de Planck $du/d\nu$ atteint son maximum?

Remarque: Utiliser la méthode itérative de Newton-Raphson pour résoudre numériquement une équation $f(x) = 0$: $x_{n+1} = x_n - f(x_n)/f'(x_n)$; ou trouver une autre itération convergente.

- 2.5. Sachant que le maximum de la distribution en fréquence du fond de rayonnement thermique est $\nu_{\max} \simeq 5.4$ cycles/centimètre d'après les observations de la sonde spatiale COBE, calculer d'abord la longueur d'onde associée et, ensuite, la température du cosmos en utilisant le résultat de l'ex. 2.4.

- 2.6. Sachant que la distribution en fréquence de l'énergie du rayonnement thermique est donnée par la loi de Planck (2.139), quelle est la distribution en longueur d'onde de cette même énergie, c'est-à-dire $du/d\lambda$?

Rappel: la longueur d'onde est reliée à la fréquence par $\lambda = c/\nu$.

- 2.7. *Dériver la loi de déplacement de Wien.* Quelle est la longueur d'onde où la distribution en longueur d'onde de Planck $du/d\lambda$ atteint son maximum? Calculer la fréquence correspondante et comparer au résultat de l'ex. 2.4.

Remarque: Utiliser la méthode itérative de Newton-Raphson pour résoudre numériquement une équation $f(x) = 0$: $x_{n+1} = x_n - f(x_n)/f'(x_n)$; ou trouver une autre itération convergente.

- 2.8. Sachant que le maximum de la distribution en longueur d'onde du Soleil est $\lambda_{\max} \simeq 5000$ Å, estimer la température de la surface du Soleil. Quelle est l'énergie du photon correspondant? Comparer aux photons des autres exercices.

- 2.9. Soit un four de 10 kg avec un volume utile de 1 dm³ dont la température intérieure est de 1000 degrés Celsius. Supposons que la température moyenne dans les parois du four est d'environ 500 degrés Celsius et que la masse moyenne d'un atome y est d'environ 15 m_u. Utilisant la loi de Dulong-Petit, estimer l'énergie thermique dans les parois du four, dans l'air contenu dans le volume utile, et dans le champ électromagnétique thermique contenu dans le volume utile. Calculer la puissance émise au travers d'une ouverture de 1 cm². Expliquer les différents résultats.

Rappel: Pour un gaz diatomique à haute température, $E_{\text{gaz}} = (7/2) N_{\text{mol}} k_{\text{B}} T$.

- 2.10. Calculer le nombre de modes propres de vibration de fréquences inférieures à ν dans une cavité à une, deux et trois dimensions de côté de longueur unité.

- 2.11. Un faisceau laser continu et monochromatique de fréquence ν et de puissance P éclaire un écran où il forme une tache lumineuse quasi-ponctuelle.

- a. Quelle est l'énergie d'un photon de ce faisceau?
 - b. Quel est le nombre de photons arrivant sur l'écran par unité de temps, c'est-à-dire quel est le flux Φ de photons?
- 2.12. Soit un faisceau laser continu et monochromatique avec un flux de Φ photons par unité de temps. Ces photons ont une fréquence ν .
- a. Le faisceau est incident sur un écran noir qui absorbe tous les photons. Quelle force exerce le faisceau sur l'écran?
 - b. Le faisceau est perpendiculaire à un miroir parfaitement réfléchissant. Quelle force exerce le faisceau sur le miroir?
- 2.13. Un noyau excité de l'isotope ^{198}Hg du mercure émet un photon gamma de longueur d'onde $\lambda = 0.03 \text{ \AA} = 3.10^{-12} \text{ m}$:



Supposons que le photon est émis dans la direction du vecteur \mathbf{e}_x . Utiliser la loi de conservation de l'impulsion pour déterminer la vitesse de recul du noyau. La masse du noyau est $m({}^{198}\text{Hg}) \simeq 198$ unités de masse atomique.

- 2.14. Soit une collision entre un photon d'une énergie de 10 MeV (10^7 electron-Volts) et un électron qui est initialement au repos. Ce processus est appelé l'effet Compton:



On suppose que la collision est linéaire, c'est-à-dire qu'un photon ressort de la collision dans la même direction mais en sens opposé que le photon initial. En utilisant la conservation de l'énergie et de l'impulsion, calculer:

- a. la longueur d'onde et l'énergie du photon sortant de la collision;
 - b. la longueur d'onde de de Broglie et l'énergie (relativiste) de l'électron après la collision.
- 2.15. *Relation entre radianc et densité d'énergie.* On sait, que pour une onde électromagnétique plane de vecteur d'onde $\mathbf{k} = k\mathbf{n}$, le vecteur de Poynting $\mathbf{S} = \epsilon_0 c^2 \mathbf{E} \times \mathbf{B}$ est proportionnel à la densité d'énergie $u = \epsilon_0 (\mathbf{E}^2 + c^2 \mathbf{B}^2)/2$ et qu'il pointe dans la direction de propagation, d'après (2.42). Calculer le flux d'énergie électromagnétique traversant un élément d'aire $\Delta\mathbf{A}$ dans une cavité en équilibre thermodynamique. En déduire, la relation entre la radianc (énergie émise par unité de temps et par unité de surface) et la densité d'énergie.

Rappel: A l'équilibre, le rayonnement thermique est uniforme et isotrope de sorte que le vecteur d'onde \mathbf{k} des photons est distribué sur une sphère.

- 2.16. A la suite de l'ex. 2.15, calculer la pression d'un gaz de photons à la température T . Supposer d'abord que les parois sont formées de miroirs. Discuter ensuite de la nécessité de cette hypothèse.

Rappel: Appliquer le même raisonnement que celui utilisé pour dériver la pression d'un gaz de particules massives mais ici avec la relation $\epsilon = cp$ entre l'énergie et l'impulsion d'un photon. La pression est l'impulsion totale reçue par unité de surface et par unité de temps de la part du gaz de photon.

- 2.17. D'après la fig. 2.8 montrant la distribution spectrale en longueur d'onde d'une lampe à filament de tungstène, estimer l'émissivité à plusieurs longueurs d'onde. Conclusions ?
- 2.18. Soit une corde vibrante de longueur L obéissant à l'équation d'onde

$$\partial_t^2 \varphi = c^2 \partial_x^2 \varphi, \quad (2.144)$$

et aux conditions aux bords

$$\varphi(x = 0, t) = \varphi(x = L, t) = 0. \quad (2.145)$$

La solution du problème aux conditions initiales est donnée par les équations (2.63) à (2.68).

- a. Calculer l'énergie dans le mode propre d'indice m étant donné que la densité d'énergie est $u = (\rho/2)[(\partial_t \varphi)^2 + c^2(\partial_x \varphi)^2]$ où ρ est la densité linéaire de masse de la corde.
- b. Si on tire la corde au point $x = x_0$ depuis sa hauteur de repos $\varphi = 0$ jusqu'à une hauteur $\varphi_0(x = x_0) = h$ et qu'on la maintient fixe jusqu'à l'instant initial où l'on lâche la corde, calculer les coefficients A_m et B_m ainsi que l'équation d'énergie dans les différents modes de vibration.

Remarque: Avant tout calcul, il faut déterminer la forme analytique correcte des conditions initiales, c'est-à-dire de $\varphi_0(x)$ et de $\dot{\varphi}_0(x)$, d'après les données du problème. Ne commencer les calculs que lorsque vous êtes sûrs de votre forme analytique.

- 2.19. Calculer la distribution en fréquence de l'énergie (quantifiée) de vibration acoustique d'un solide à basse température T sachant qu'un solide admet des ondes longitudinales de vitesse v_l et deux ondes transverses de vitesse v_t . Ces ondes correspondent à des mouvements de vibration qui sont mutuellement perpendiculaires de sorte que ces ondes se propagent indépendamment les unes des autres dans le corps du solide.

Remarque: Travailler en analogie avec le cas des ondes électromagnétiques. Noter que les ondes électromagnétiques sont toujours transverses, les deux ondes transverses correspondant aux deux polarisations de la lumière. Les

ondes électromagnétiques longitudinales n'existent pas. Reprendre la dérivation de la loi de Planck en modifiant ce qui doit l'être.

- 2.20. *Dériver la loi de Debye.* A la suite de l'ex. 2.19, calculer l'énergie totale ainsi que la capacité calorifique du solide à basses températures.
- 2.21. Sachant que la vitesse du son dans un solide est de l'ordre de 1000-6000 m/s (granite 6000 m/s; fer 5230 m/s; aluminium 5100 m/s; cuivre 3750 m/s; plomb 1230 m/s), estimer avec le résultat de l'ex. 2.20 le rapport entre l'énergie thermique contenue dans les ondes acoustiques par rapport à celle contenue dans les ondes électromagnétiques à basse température. Que se passe-t-il à haute température?

Rappel: A haute température, c'est la loi de Dulong-Petit qui devient d'application dans un solide.

Références

- 2.1 H. Haken & H. C. Wolf, *The Physics of Atomes and Quanta: Introduction to Experiments and Theory*, 5th edition (Springer, Berlin, 1996).
- 2.2 P. Bakouline, E. Kononovitch & V. Moroz, *Astronomie générale* (Edition Mir, Moscou, 1975).
- 2.3 M. La Toison, *Les lampes à incandescence* (Editions Eyrolles, Paris, 1951).
- 2.4 C. H. Bennett, Scientific American (November 1987) p. 108.
- 2.5 S. Gasiorowicz, *Quantum Physics*, 2nd edition (J. Wiley & Sons, New York, 1996).
- 2.6 R. M. Barnett *et al.* (Particle Data Group), *Particle physics summary*, Rev. Mod. Phys. **68** (1996) 611.
- 2.7 G. N. Lewis, Nature **118** (1926) 874. Pour l'historique, lire A. Pais, *Inward Bound* (Clarendon Press, Oxford, 1986).

Chapitre 3

L'ELECTRON ET LES AUTRES PARTICULES MASSIVES

3.1 Historique de la découverte de l'électron

Les origines de la découverte de l'électron remontent aux travaux de Michael Faraday qui fut un des premiers à observer vers 1833 des phénomènes lumineux lors de décharges électriques dans des gaz. Par la suite, en 1858, Julius Plücker, un mathématicien allemand devenu physicien, eut l'idée d'approcher un aimant d'un tube à décharges et il observa la déflection des zones lumineuses. En 1869, son élève Johann Hittorf mit au point les premières pompes à mercure ce qui permit de constater que des objets placés devant la cathode produisent une ombre à la fluorescence verte sur le verre du tube à vide. Ces expériences suggérèrent l'idée des rayons cathodiques formulée par E. Goldstein vers 1876 (voir fig. 3.1). William Crookes perfectionna les techniques du vide et atteignit 4×10^{-2} mm de mercure vers 1879¹, ce qui permit de meilleures expériences.

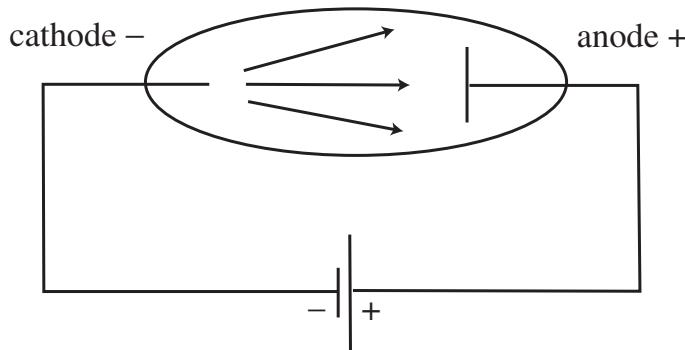


Fig. 3.1. Schéma d'un tube à décharges avec des rayons cathodiques.

Le nom “électron” fut proposé par G. Johnstone Stoney en 1894. En 1895, Jean-Baptiste Perrin détermine que la charge de l'électron est négative.

¹Actuellement on atteint des vides très poussés de l'ordre de 10^{-8} mm de mercure dans les accélérateurs de particules comme ceux du CERN.

En 1897, J. J. Thompson de l'Université de Cambridge montre définitivement que les rayons cathodiques se comportent comme des particules massives et chargées dont il mesure le rapport de la charge sur la masse (voir fig. 3.2).

Finalement, en 1910, Millikan effectue une mesure de la charge électrique élémentaire e grâce à sa célèbre expérience de la goutte d'huile chargée en lévitation entre des plaques chargées électriquement.

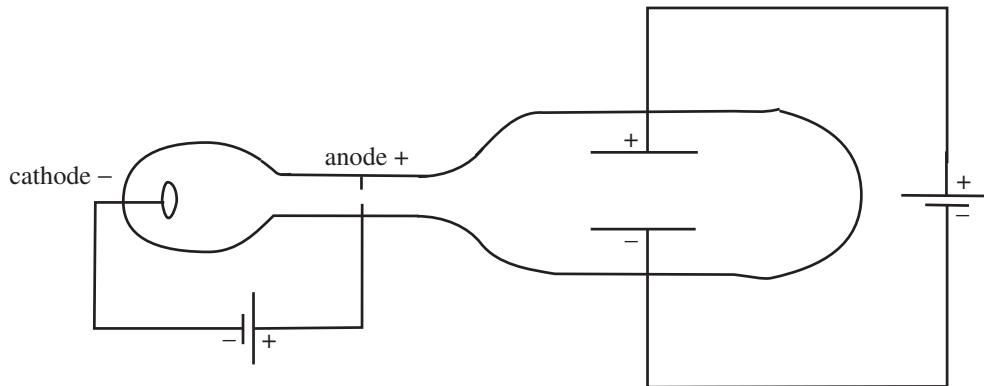


Fig. 3.2. Schéma du tube à vide utilisé par J. J. Thompson pour déterminer le rapport e/m des électrons. Ceux-ci sont d'abord accélérés dans la première partie du tube pour être ensuite défléchis dans un champ électrique créé entre deux plaques chargées dans la seconde partie du tube.

En 1905, avec la théorie de la relativité restreinte d'Einstein, il apparaît que les lois de la mécanique doivent être modifiées lorsque les électrons ont des vitesses proches de celle de la lumière. Ces prédictions furent ensuite vérifiées expérimentalement (voir fig. 3.3).

3.2 La découverte des autres particules massives

Parallèlement aux travaux sur les tubes à vide, les découvertes de la radioactivité et des éléments chimiques montrent l'existence d'autres particules chargées positivement que sont le proton et les noyaux.

Avec les expériences de Rutherford vers 1911,² les électrons et le noyau apparaissent comme les constituants des atomes qui ont une taille de l'ordre de l'Ångström, c'est-à-dire 10^{-10} m. Le noyau y est beaucoup plus lourd que les électrons car pour le proton

$$\frac{m_p}{m_e} \simeq 2000. \quad (3.1)$$

²Rutherford réalisa ses fameuses expériences à l'Université de Manchester et, plus tard, il succéda à J. J. Thompson comme directeur du laboratoire Cavendish de l'Université de Cambridge vers 1918-1920.

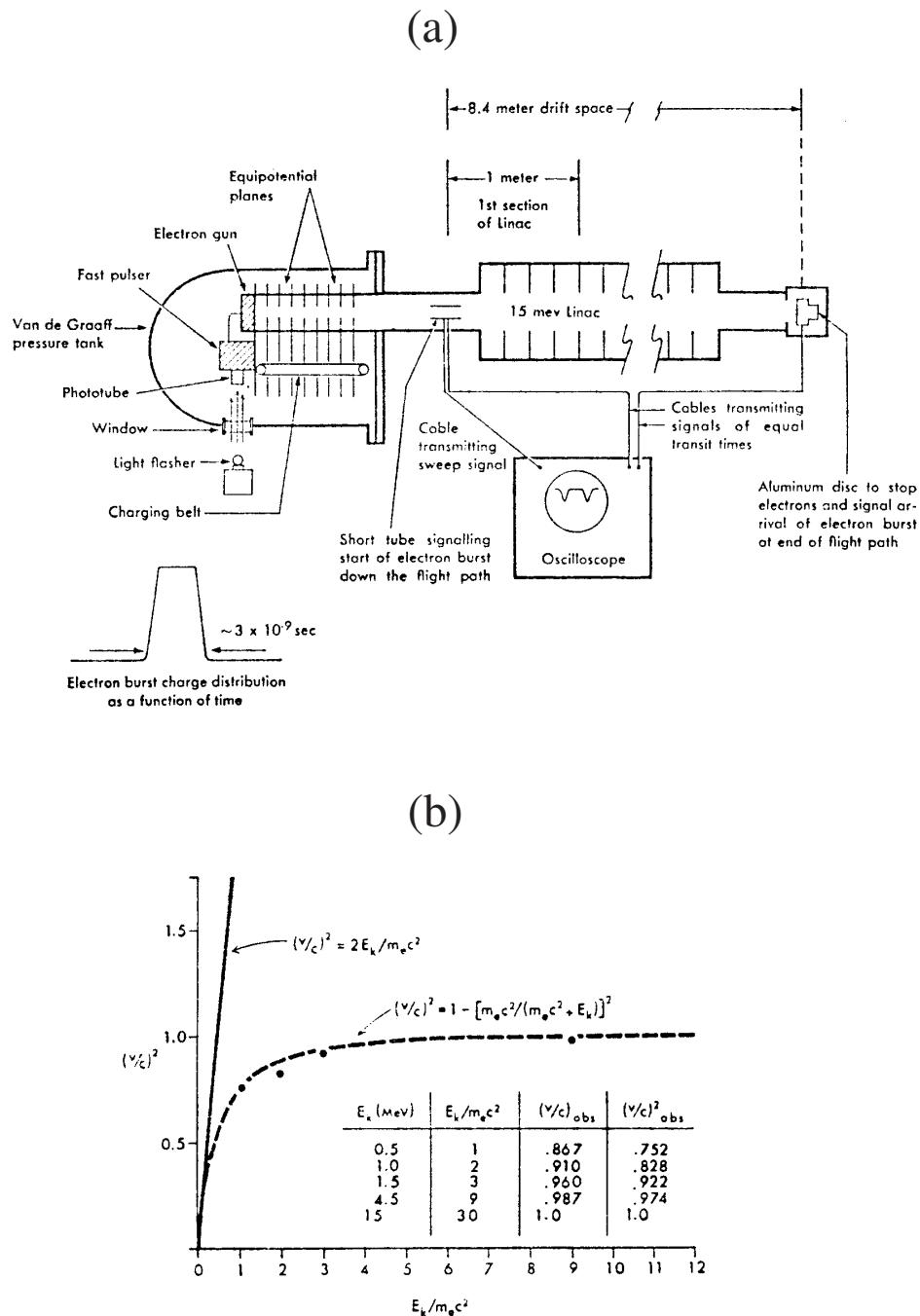


Fig. 3.3. (a) Diagramme schématique de l'expérience pour mesurer le temps de vol d'un paquet d'électrons accélérés par une machine de Van de Graaff. (b) La courbe solide représente la prédition pour $(v/c)^2$ d'après la mécanique newtonienne, $(v/c)^2 = 2E_k/m_ec^2$ où E_k est l'énergie cinétique de l'électron. Les points expérimentaux suivent la courbe en tirets qui représente la prédition de la relativité restreinte [3.1].

En 1913, Soddy découvre les isotopes qui sont des atomes avec des noyaux de masses différentes mais de même charge. Le spectromètre de masse est inventé à l'Université de Cambridge, ce qui permit de déterminer avec précision la masse des isotopes vers 1920 (voir fig. 3.4).

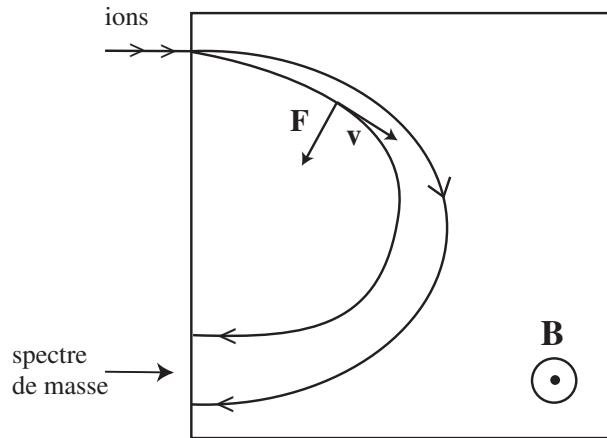


Fig. 3.4. Schéma d'un spectromètre de masse. Les ions y sont défléchis par un champ magnétique uniforme.

C'est en 1938 que Joliot-Curie et Chadwick découvrent le neutron qui est une particule neutre entrant dans la composition des noyaux conjointement avec le proton. Les différents isotopes sont ainsi composés du même nombre de protons mais de différents nombres de neutrons. Au sein du noyau, ces protons et neutrons sont liés entre eux par une interaction beaucoup plus forte que l'interaction répulsive de Coulomb entre les protons. Il s'agit de l'interaction nucléaire forte. L'énergie d'interaction entre les nucléons, c'est-à-dire entre les protons et les neutrons, est tellement importante que la masse du noyau est nettement inférieure à la somme des masses de ses constituants

$$m_{\text{noyau}} = N_p m_p + N_n m_n - \frac{E_{\text{liaison}}}{c^2} \quad (3.2)$$

où N_p est le nombre de protons de masse m_p , N_n le nombre de neutrons de masse m_n , E_{liaison} l'énergie de liaison et c la vitesse de la lumière. Chaque noyau est ainsi caractérisé par les nombres (N_p, N_n) de protons et de neutrons qui le composent ou, de manière équivalente, par les nombres (Z, A) qui sont:

$$\text{le nombre atomique: } Z = N_p; \quad (3.3)$$

$$\text{le nombre de masse égal au nombre de nucléons: } A = N_p + N_n. \quad (3.4)$$

La charge du noyau vaut $+eZ = +eN_p$. La taille des noyaux est de l'ordre de 1 Fermi = 10^{-15} m, c'est-à-dire qu'un noyau est 100 000 fois plus petit que le nuage des électrons qui l'entoure dans un atome (voir fig. 3.5).

Table 3.1. Les particules massives où $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb où e est la charge électrique élémentaire et $m_u = m(^{12}\text{C})/12 = 1.6606 \cdot 10^{-27}$ kg est l'unité de masse atomique.

<i>particule</i>	<i>charge</i>	<i>masse</i>
électron	$-e$	$9.11 \cdot 10^{-31}$ kg = 0.511 MeV
proton	$+e$	$1.6727 \cdot 10^{-27}$ kg = 938.27 MeV
neutron ³	0	$1.6749 \cdot 10^{-27}$ kg = 939.56 MeV
noyau (Z, A)	$+Ze$	$\approx Am_u$

Tous les atomes dont les noyaux (Z, A) sont de même charge Ze sont entourés du même cortège de Z électrons, de sorte que leurs propriétés chimiques sont essentiellement identiques. Les atomes de noyaux (Z, A) de même charge Ze forment ce que l'on appelle les *isotopes* de l'élément chimique Z . L'étude des isotopes est d'un intérêt considérable car ils ont permis d'élucider les grandes lignes de la génèse de la matière qui compose les planètes, les étoiles et l'Univers.

A l'échelle macroscopique, toutes les expériences basées sur des faisceaux de particules voyageant dans des enceintes sous vide comme des accélérateurs montrent que l'électron ou les noyaux sont des particules massives classiques ayant l'impulsion

$$\mathbf{p} = \frac{m\mathbf{v}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (3.5)$$

et l'énergie

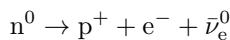
$$\epsilon = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (3.6)$$

de la théorie de la relativité restreinte d'Einstein et que ces particules obéissent à l'équation lorentzienne du mouvement

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{r}) = q[\mathbf{E}(\mathbf{r}) + \mathbf{v} \times \mathbf{B}(\mathbf{r})] \quad (3.7)$$

lorsqu'elles se trouvent dans des champs électrique **E** et magnétique **B**.

³On notera qu'un neutron isolé hors d'un noyau est instable avec un temps de vie de 15 min. Il se désintègre selon un processus d'interaction nucléaire faible



où $\bar{\nu}_e$ est un antineutrino électronique qui est une particule neutre.

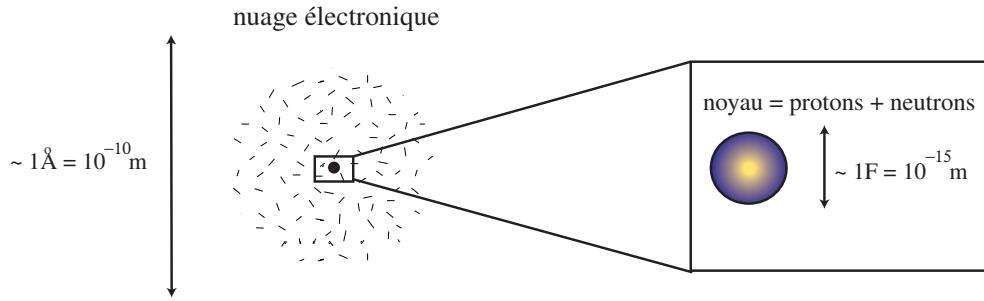


Fig. 3.5. Schéma de la structure d'un atome.

3.3 La mécanique classique est-elle valable au niveau microscopique ?

L'hypothèse que les particules massives obéissent aux équations du mouvement classique est confrontée à des difficultés quand elle est extrapolée au niveau microscopique.

Si l'expérience de Rutherford de 1911 montre que les atomes sont constitués d'un noyau quasi-ponctuel de charge $+Ze$ autour duquel orbitent Z électrons de charge $-e$, par contre, elle n'apprit rien sur la dynamique de ces électrons.

La spectroscopie se révéla beaucoup plus instructive en montrant que chaque élément chimique est caractérisé par des raies spectrales bien définies. Ainsi, il était bien connu au début du XX^e siècle que le spectre de l'hydrogène présente des régularités remarquables découvertes par les travaux de spectroscopie au XIX^e siècle. Du fait que la lumière interagit avec les charges et que les électrons sont légers et bougent donc plus vite que le noyau qui est lourd, on peut en déduire que la lumière interagit avec les électrons et que les raies spectrales observées sont caractéristiques du mouvement des électrons. Par ce raisonnement, on conclut que les électrons sont dans des états d'énergies bien définies au sein d'un atome. Ce résultat est en contradiction flagrante avec la mécanique classique où toutes les énergies sont permises et forment un continu de valeurs possibles.

De plus, une difficulté majeure provient du fait qu'une charge accélérée émet de la lumière et perd donc de l'énergie. En effet, l'expérience de Rutherford suggéra un modèle planétaire de l'atome dans lequel les électrons orbitent dans le potentiel coulombien attractif du noyau. Si le mouvement était classique, les électrons suivraient des trajectoires le long desquelles ils seraient accélérés et perdraient indéfiniment de l'énergie par émission de lumière. On en conclurait que les atomes ne pourraient avoir la stabilité qui les caractérisent (voir fig. 3.6).

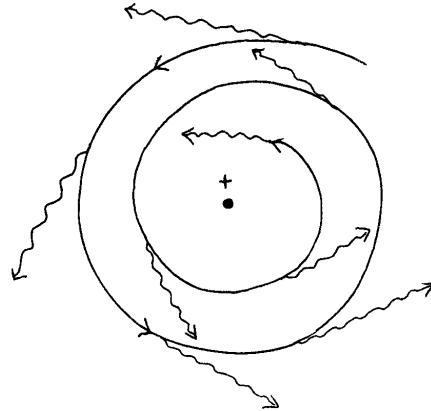


Fig. 3.6. Rayonnement de lumière par un électron accéléré.

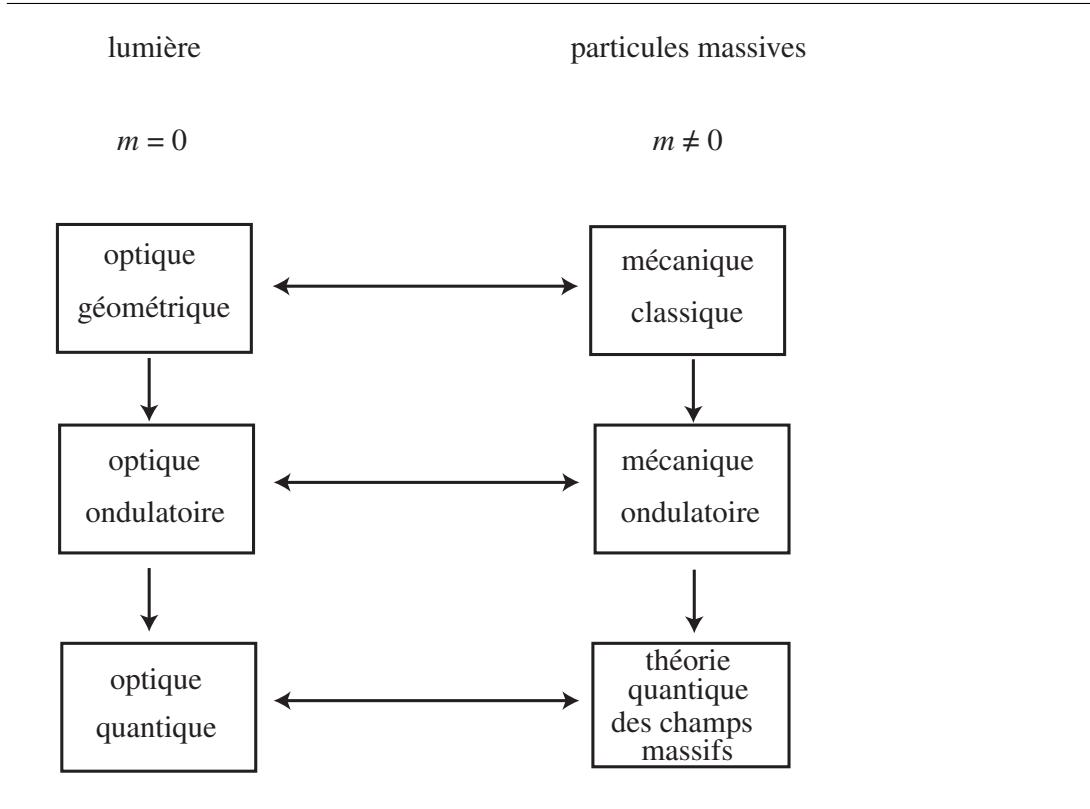
En 1913, Niels Bohr – qui fait un postdoctorat à l’Université de Manchester où se trouve à cette époque le laboratoire de Rutherford – invente un modèle très simple qui met en jeu l’hypothèse des quanta de Max Planck. Plutôt que d’appliquer cette hypothèse à la lumière, il l’applique au mouvement des électrons ce qui équivaut à supposer que les électrons ne peuvent se trouver que sur les orbites dont le moment cinétique est un multiple entier de la constante de Planck (à un facteur près). Très vite, ce modèle a un succès énorme car il permet de déterminer quantitativement les fréquences des raies spectrales de l’hydrogène. Nous reviendrons un peu plus loin sur le modèle de Bohr.

Il a néanmoins fallu attendre dix ans pour que l’on comprenne les conséquences du modèle de Bohr. En effet, les règles de quantification de Bohr (qui furent améliorées par Sommerfeld) apparaissent comme des règles à ajouter aux règles de la mécanique classique. Un long cheminement intellectuel fut nécessaire pour réaliser que ces règles de quantification signifient que les électrons ont des propriétés radicalement différentes de celles que la mécanique classique leur supposait.

3.4 Les ondes de matière de de Broglie

Le trait de génie vint de de Broglie, un prince français qui était historien et décida de faire une thèse sur la nouvelle physique, thèse qu’il présenta en 1923 et qui inspira directement Schrödinger. Son trait de génie fut d’établir un parallèle entre les propriétés de la lumière et celles des particules massives. Ses travaux furent motivés par la relativité restreinte d’Einstein.

Table 3.2. Analogies entre les théories de l'optique et celles de la mécanique.



Or en relativité restreinte, l'énergie d'une particule massive est reliée à son impulsion par

$$\epsilon = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} \quad (3.8)$$

Dans la limite $m = 0$, on retrouve la relation $\epsilon = cp$ entre l'impulsion et l'énergie d'un photon. L'idée de de Broglie fut de postuler que les relations de Planck et d'Einstein pour les photons

$$\epsilon = h\nu, \quad (3.9)$$

$$p = \frac{h}{\lambda}, \quad (3.10)$$

sont aussi vraies pour les particules massives. Par cette hypothèse, de Broglie attribua une fréquence et une longueur d'onde aux particules massives. Il supposa ainsi que les particules massives ayant une impulsion p forment des ondes de longueur d'onde $\lambda = \frac{h}{p}$.

3.5 L'expérience de Davisson et Germer

L'hypothèse de de Broglie fut vérifiée en 1927 par les expériences de C. J. Davisson et L. H. Germer qui effectuèrent pour la première fois de la diffraction d'ondes électroniques sur la surface d'un cristal plutôt que de la diffraction de rayons X.

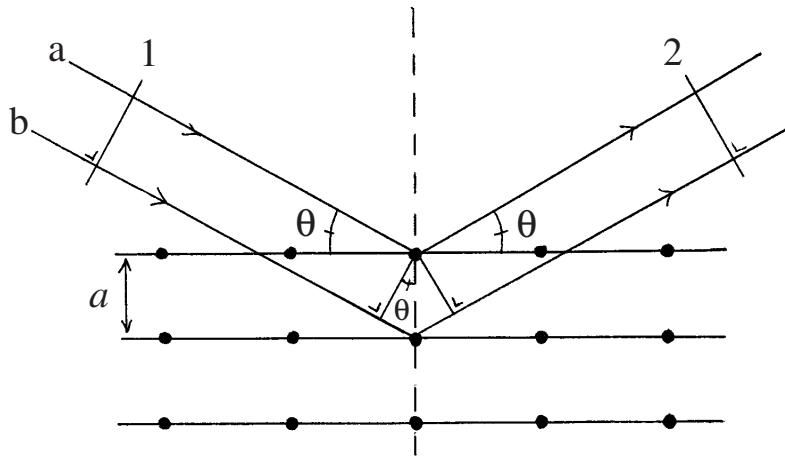


Fig. 3.7. Diffraction d'ondes sur des plans cristallins espacés d'une distance a .

Si l'électron a un caractère ondulatoire comme le photon, alors on doit pouvoir observer des directions préférentielles dans lesquelles se forment des interférences constructives entre les différents chemins possibles des ondes électroniques.

La fig. 3.7 montre schématiquement la diffraction d'ondes sur les plans parallèles d'un réseau cristallin. Le chemin b est plus long que le chemin a de sorte que, si l'angle θ est quelconque, l'onde suivant un des chemins a et b est déphasée par rapport à l'autre au niveau du front 2 sortant. Des interférences constructives ne sont possibles que pour certains angles θ . Pour les déterminer, il faut calculer les différences entre les longueurs L_a et L_b des chemins a et b . La condition d'interférence constructive est que cette différence est un multiple entier de la longueur d'onde λ :

$$L_b - L_a = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.11)$$

Soit a la distance entre les plans cristallins. D'après la géométrie de la fig. 3.7, la différence entre les longueurs est le double de $a \sin \theta$, de sorte que l'on obtient la fameuse **loi de Bragg**

$$n\lambda = 2a \sin \theta \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.12)$$

qui détermine les angles θ des directions dans lesquelles les électrons, les photons ou même toutes les autres particules massives sont diffractées.

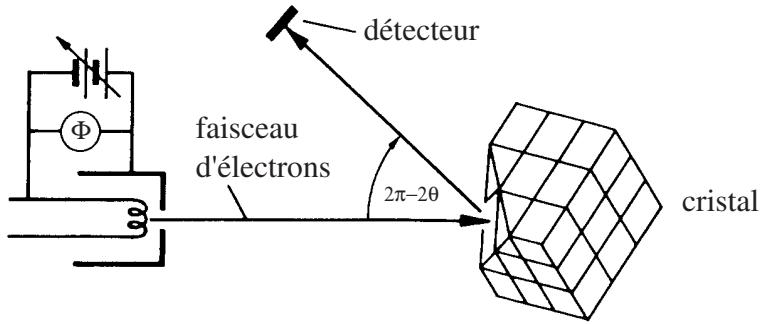


Fig. 3.8. Schéma du dispositif de l'expérience de Davisson et Germer (adapté de la réf. [2.1]).

Davisson et Germer accélèrent les électrons par une différence de potentiel Φ . L'accélération reste modérée de sorte que l'électron reste non-relativiste avec l'énergie

$$\epsilon = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2} \simeq mc^2 + \frac{p^2}{2m} + \mathcal{O}\left(\frac{p^4}{m^3}\right) \quad (3.13)$$

Son énergie initiale est

$$\epsilon_{\text{initiale}} \simeq mc^2 \quad (3.14)$$

tandis qu'après accélération à l'impulsion p elle devient

$$\epsilon_{\text{finale}} \simeq mc^2 + \frac{p^2}{2m} \quad (3.15)$$

La différence entre les énergies est égale au potentiel électrique multiplié par la charge e :

$$e\Phi = \epsilon_{\text{finale}} - \epsilon_{\text{initiale}} = \frac{p^2}{2m} \quad (3.16)$$

de sorte que l'impulsion est donnée par

$$p = \sqrt{2me\Phi} \quad (3.17)$$

alors que la longueur d'onde de de Broglie vaut

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2me\Phi}} = \frac{12.3 \text{ \AA}}{\sqrt{\Phi(\text{Volts})}} \quad (3.18)$$

où $\Phi = 54$ Volts dans l'expérience de Davisson et Germer. On en déduit que les angles de diffraction sont

$$\begin{aligned} \theta &= \arcsin \frac{n\lambda}{2a} \\ &= \arcsin \frac{nh}{2a\sqrt{2me\Phi}} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \end{aligned} \quad (3.19)$$

On observe que l'angle de diffraction varie avec le potentiel d'accélération Φ .

Dans le domaine relativiste, on aurait:

$$e\Phi = \sqrt{m^2c^4 + c^2p^2} - mc^2 \quad (3.20)$$

ou bien

$$p = \sqrt{2me\Phi + \frac{e^2\Phi^2}{c^2}} \quad (3.21)$$

ce qui implique que

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2me\Phi + \frac{e^2\Phi^2}{c^2}}} \quad (3.22)$$

A l'heure actuelle, ces phénomènes de diffraction d'ondes de matière sont observés pour toutes sortes de particules de matière: des électrons, des protons, des neutrons [3.2,3.3], des noyaux, des atomes et des molécules jusqu'à celles de fullerène (C_{60}) [3.4]. On peut observer ces ondes notamment dans les microscopes électroniques.

3.6 Diffraction en microscopie électronique

Dans un microscope électronique, le rôle des lentilles est joué par des bobines magnétiques qui défléchissent les électrons et qui permettent d'agrandir l'image. Un microscope électronique est composé d'une source d'électrons (ou canon à électrons) qui est une cathode à émission de champ. Une forte différence de potentiel entre la cathode et une anode sert d'une part à extraire des électrons de la pointe métallique et d'autre part à les accélérer.

Un diaphragme sert ici à rendre la source aussi ponctuelle que possible. Ensuite, on trouve les mêmes éléments que dans un microscope optique (voir fig. 3.9). Un condensateur avant l'objet et un objectif qui agrandit l'image de l'objet sur un plan fictif. L'image est ensuite analysée par une lentille de projection. L'image agrandie est alors projetée sur un écran d'observation qui est fluorescent. Dans une autre version, le faisceau d'électrons balaie l'échantillon à analyser, comme c'est le cas dans le fameux microscope électronique à balayage qui donne de superbes images en relief.

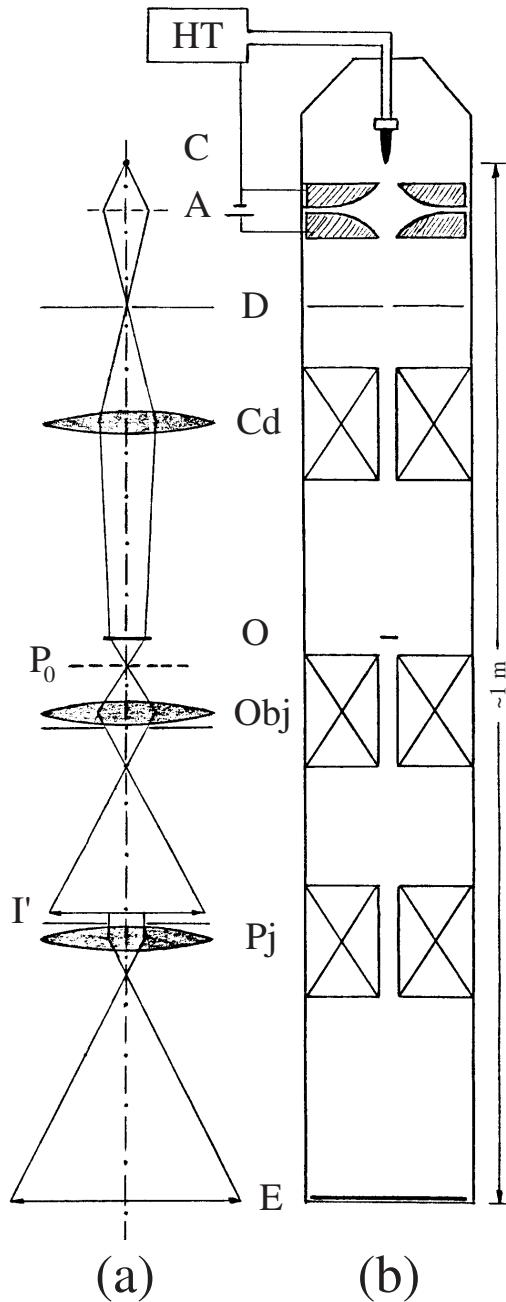


Fig. 3.9. Schémas comparatifs (a) d'un microscope optique et (b) d'un microscope électronique. HT est l'alimentation à haute tension du canon à électrons; C la cathode à émission de champ; A une anode double; D le diaphragme; Cd la lentille condensatrice; O l'objet étudié; P_0 le plan de focalisation optimale; Obj la lentille objectif; I' l'image intermédiaire; Pj la lentille projectrice; E l'écran d'observation ou la plaque photographique (adapté de la référence [3.5]).

La résolution d'un microscope électronique est limitée par la longueur d'onde de de Broglie des électrons. Il est donc important d'augmenter le potentiel d'accélération des électrons si on veut augmenter la résolution. De manière générale, la résolution des microscopes électroniques est supérieure à celle des microscopes optiques qui sont limités par la longueur d'onde $\lambda \simeq 5000 \text{ \AA}$ de la lumière visible. Or, dans le cas des électrons, un Volt d'accélération suffit pour obtenir déjà une longueur d'onde de l'ordre de 10 \AA . En fait, la résolution est donnée par une expression plus compliquée que simplement la longueur d'onde qui ne fournit qu'un résultat indicatif.

Ainsi, depuis 1969, il existe des microscopes électroniques exceptionnels avec un potentiel d'accélération de $\Phi \simeq 2$ mégaVolts, ce qui offre une résolution moléculaire. Sinon, un microscope électronique standard a un potentiel d'accélération entre 10 et 400 kiloVolts.

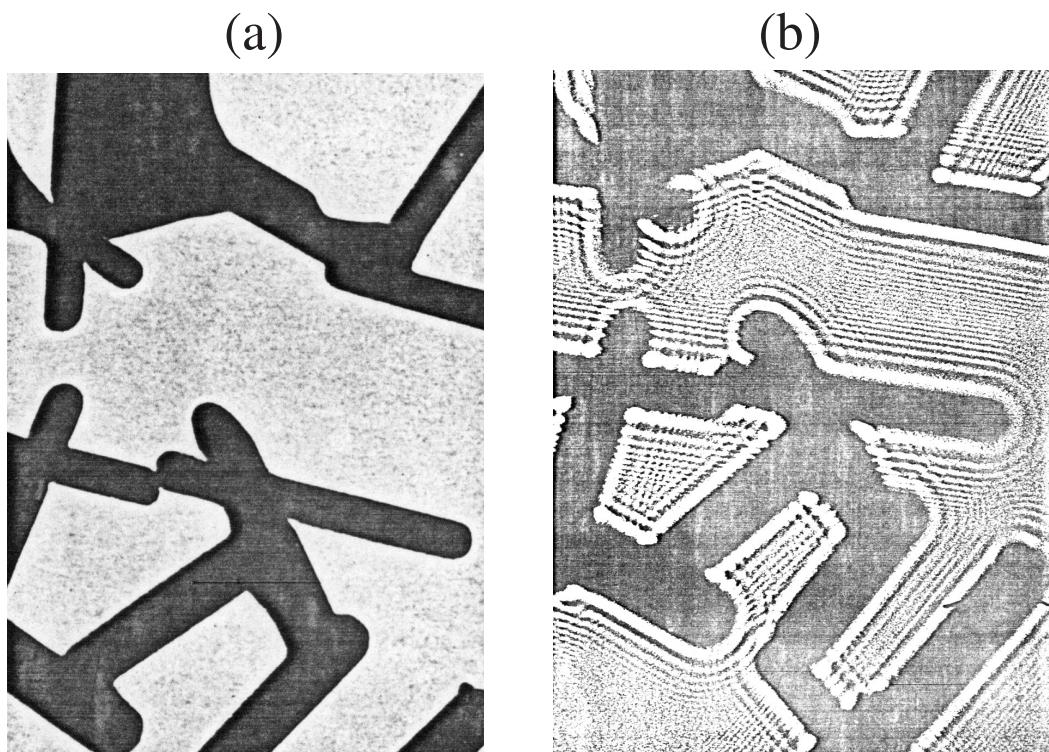


Fig. 3.10. (a) Cristaux d'oxyde de zinc au microscope électronique en mode de fonctionnement optimal (grossissement 87 700 à la reproduction).
 (b) Les mêmes cristaux de ZnO qu'en (a) lorsque le microscope électronique est défocalisé (adapté de [3.6]).

Si le microscope électronique n'est pas bien réglé la résolution est perdue et le fait remarquable est l'apparition de figures de diffraction révélant la nature ondulatoire des électrons (voir fig. 3.10). Une telle diffraction électronique peut

également être observée en faisant passer un faisceau électronique à travers une ouverture circulaire très petite comme le montre la fig. 3.11.

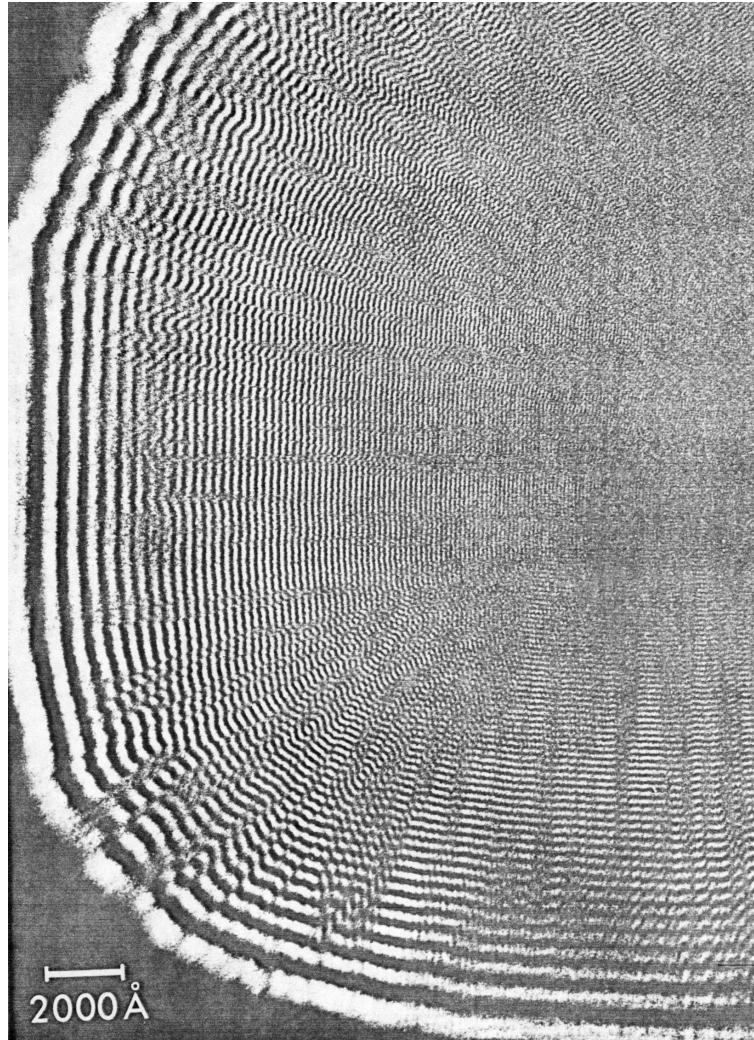


Fig. 3.11. Observation par microscopie électronique de la diffraction d'ondes électroniques traversant un trou d'environ 5 mm de diamètre dans un film de collodium (adapté de la réf. [3.7]). L'énergie du faisceau est de 50 keV.

3.7 L'expérience d'interférence de Tonomura

Récemment en 1989, Tonomura et son équipe [3.8] au laboratoire Hitachi du Japon ont considérablement amélioré la démonstration de l'interférence entre des ondes de matière en plaçant un biprisme électronique dans un microscope électronique. Le potentiel d'accélération y est de $\Phi = 50$ kV, de sorte que la vitesse des électrons atteint $v = 1.5 \cdot 10^8$ m/s = $c/2$.

En optique, le biprisme crée deux faisceaux convergents à partir d'un faisceau. En microscopie électronique, ceci peut se réaliser avec un fil chargé positivement placé entre deux plaques métalliques mises à la terre. Les électrons qui arrivent parallèlement sur le biprisme sont attirés de part et d'autre du fil chargé positivement de sorte que le faisceau se scinde en deux faisceaux convergents (voir fig. 3.12).

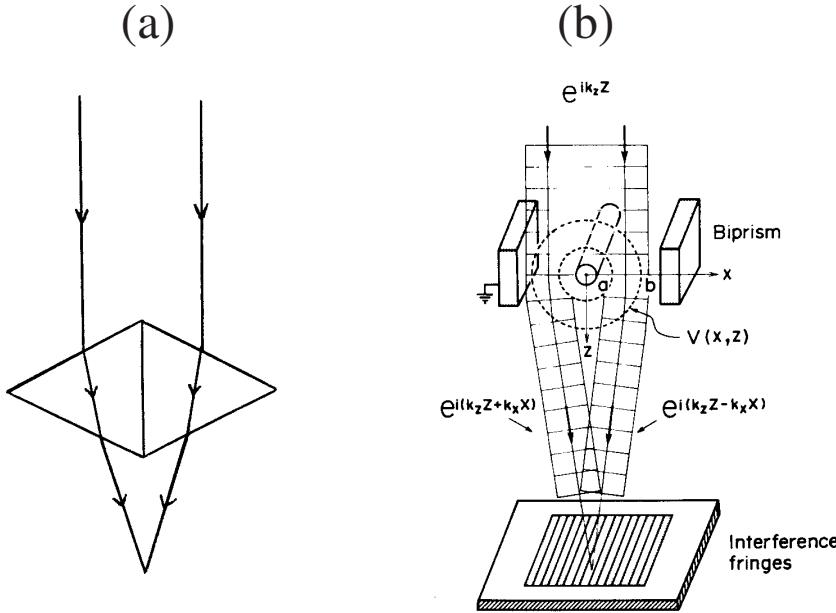


Fig. 3.12. (a) Biprisme optique. (b) Biprisme électronique équivalent (tiré de la référence [3.8]). Le rayon du fil central chargé positivement est $a = 0.5 \mu\text{m}$. La distance entre le centre du fil et les plaques mises à la terre est $b = 5\text{mm}$. La différence de potentiel entre le fil central et les plaques est de $V_a = 10 \text{ Volts}$.

D'après l'hypothèse de de Broglie, on peut associer une onde à chaque faisceau. La superposition des ondes associées aux deux faisceaux convergents sortant du biprisme crée des interférences comme en optique ondulatoire. L'onde associée à un faisceau d'impulsion $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ est

$$A \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}\right) = A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (3.23)$$

où A est une certaine amplitude qui est constante. La longueur d'onde de de Broglie est alors $\lambda = h/\|\mathbf{p}\|$.

Dans la géométrie de la fig. 3.12b, l'impulsion du faisceau incident sur le biprisme est $\mathbf{p} = (0, 0, p)$ où $p = \frac{m_e v}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$ de sorte que l'onde incidente est

$$A \exp\left(\frac{i}{\hbar} p z\right). \quad (3.24)$$

Dans l'expérience, la longueur d'onde de de Broglie est $\lambda = h/p = 0.054 \text{ \AA}$.

Le mouvement à l'intérieur du biprisme est conservatif de sorte que les impulsions des faisceaux sortant du biprisme sont

$$\mathbf{p}_\pm = (\pm p_x, 0, p_z) , \quad \text{avec} \quad p = \sqrt{p_x^2 + p_z^2} . \quad (3.25)$$

L'angle de déflexion est $\theta = \arctg(p_x/p_z)$ et les ondes associées à chacun des faisceaux sortant sont donc

$$A \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_\pm \cdot \mathbf{r}\right) = A \exp\left[\frac{i}{\hbar} (p_z z \pm p_x x)\right] . \quad (3.26)$$

Dans la région de convergence des deux faisceaux sortant, la fonction d'onde est donnée par la superposition linéaire des ondes de chacun des faisceaux

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z) &= A \left[\exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_+ \cdot \mathbf{r}\right) + \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_- \cdot \mathbf{r}\right) \right] \\ &= A \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_z z\right) \left[\exp\left(+\frac{i}{\hbar} p_x x\right) + \exp\left(-\frac{i}{\hbar} p_x x\right) \right] \\ &= 2 A \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_z z\right) \cos\left(\frac{1}{\hbar} p_x x\right) . \end{aligned} \quad (3.27)$$

Si un détecteur est placé dans cette région, l'intensité du signal de détection est proportionnelle à la densité des électrons. Or, en électromagnétisme, l'intensité lumineuse est donnée par le carré de l'onde. Ici, les ondes électroniques sont données par des nombres complexes de sorte que l'on doit supposer que l'intensité est proportionnelle au carré du module de l'onde

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= |\psi|^2 = \psi^* \psi \\ &= 4 |A|^2 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} p_z z\right) \exp\left(+\frac{i}{\hbar} p_z z\right) \left[\cos\left(\frac{1}{\hbar} p_x x\right) \right]^2 \\ &= 2 |A|^2 \left[1 + \cos\left(\frac{2}{\hbar} p_x x\right) \right] . \end{aligned} \quad (3.28)$$

Pour la fonction d'onde (3.27), la densité électronique varie donc périodiquement dans la direction x transverse à l'axe du microscope, comme représenté sur la fig. 3.13. Ce résultat prédit l'apparition de franges d'interférence qui sont en effet observées expérimentalement.

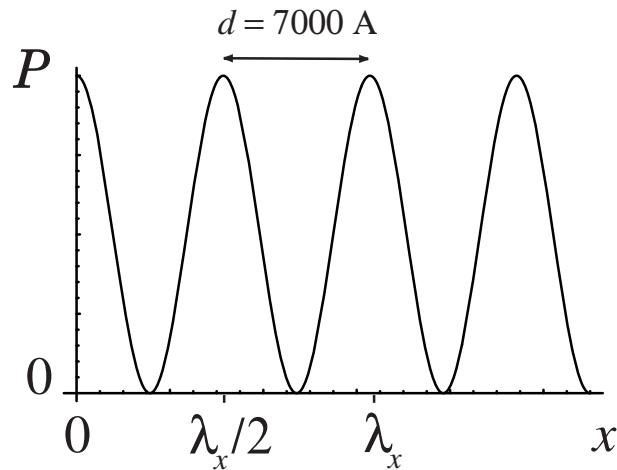


Fig. 3.13. Densité électronique de l'éq. (3.28). Au niveau de l'image, la distance entre les maxima d'intensité est $d = 7000 \text{ \AA}$ de sorte que la longueur d'onde en x est $\lambda_x = h/p_x = 14000 \text{ \AA}$.

Les franges d'interférence sont observées avec un film fluorescent. Celui-ci est composé d'atomes (ou de molécules) fluorescents qui émettent un photon après un impact avec un des électrons de 50 keV. Ces photons sont détectés par un photomultiplicateur placée derrière l'écran fluorescent (voir fig. 3.14).

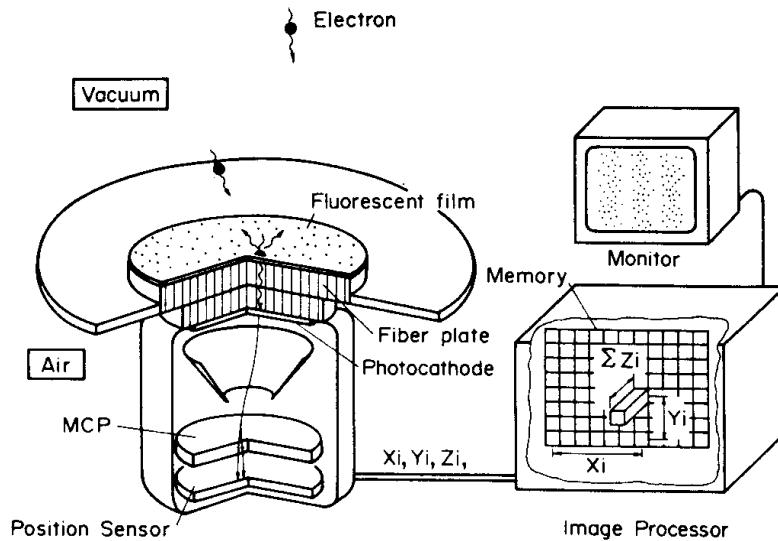


Fig. 3.14. Diagramme schématique du système de comptage d'électrons avec résolution spatiale (tiré de la référence [3.8]).

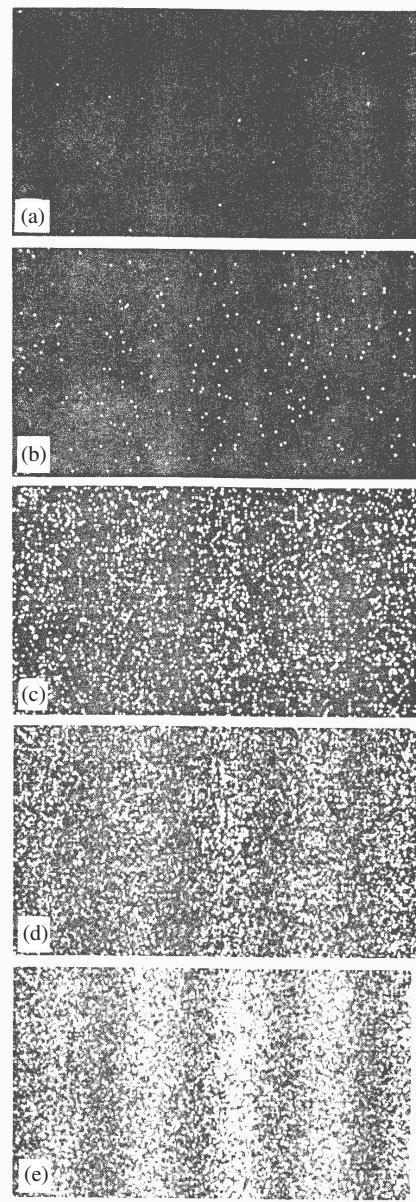


Fig. 3.15. Emergence progressive de la figure d'interférence électronique. La partie centrale de tout le champ du détecteur est montrée ici. La figure s'étend de manière semblable à tout le champ.

(a) Nombre d'électrons = 10; (b) Nombre d'électrons = 100; (c) Nombre d'électrons = 3000; (d) Nombre d'électrons = 20000; (e) Nombre d'électrons = 70000 (tiré de la référence [3.8]).

Ce qui est observé est tout à fait remarquable (voir fig. 3.15). L'intensité du faisceau électronique utilisé est suffisamment faible pour que les électrons arrivent l'un après l'autre sur l'écran fluorescent car il y a au plus un électron entre le canon et le détecteur. En effet, le courant est de 10^3 électrons par seconde. Comme leur vitesse est $v = c/2 = 1.5 \cdot 10^8$ m/s, la longueur qui les sépare en moyenne est

$$\frac{1.5 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{10^3 \text{ s}^{-1}} = 1.5 \cdot 10^5 \text{ m} = 150 \text{ km} \quad (3.29)$$

Chaque électron arrivant sur l'écran est localisé quasiment par un point. Le fait remarquable est que les électrons s'accumulent en une figure d'interférence. Ce résultat montre très clairement que l'onde de de Broglie est une propriété associée à chaque électron et que l'apparition des interférences ne résulte pas d'un effet d'interaction entre les électrons au sein du faisceau. On peut résumer la situation en disant que *chaque électron interfère avec lui-même*. L'accumulation des électrons est mesurée par la densité de probabilité que l'électron atteigne un point de l'écran. Cette densité de probabilité est donnée par l'éq. (3.28) qui prédit en effet l'apparition d'interférences.³ En fait, cette expérience montre que "l'électron" est un phénomène ondulatoire et que l'onde électronique imprègne tout l'espace avec une certaine amplitude donnée par la fonction d'onde ψ .

Les oscillations de la fonction d'onde ψ déterminent l'impulsion de l'électron. La longueur d'onde relative d'une onde par rapport à une autre peut être mesurée grâce à la figure d'interférence entre ces ondes. Au niveau de l'image (et non de l'écran fluorescent), la longueur d'onde transversale de cette figure d'interférence est égale à $\lambda_x = 14000 \text{ \AA}$, ce qui permet de déterminer l'impulsion transversale des électrons:

$$p_x = \frac{h}{\lambda_x} = 4.7 \cdot 10^{-28} \text{ kg m/s} \quad (3.30)$$

alors que l'impulsion verticale est égale à

$$p_z = p = \frac{h}{\lambda} = 1.2 \cdot 10^{-22} \text{ kg m/s} \quad (3.31)$$

Au niveau de l'écran fluorescent, l'onde électronique du faisceau interagit avec les ondes des électrons dans les atomes ou molécules de l'écran. Ces atomes ont des fonctions d'onde électronique localisées sur des dimensions atomiques de l'ordre de l'Ångstrøm, ce qui permet de localiser les électrons qui arrivent sur l'écran. En effet, les électrons du faisceau provoquent par collision l'émission de photons par des atomes bien localisés dans l'écran qui est solide. De la sorte, on obtient une décomposition quasi-ponctuelle de l'onde électronique incidente sur l'écran. On peut dès lors comprendre que la réponse de l'écran à l'onde incidente s'exprime

³L'interprétation de (3.28) comme une densité de probabilité permet de déterminer l'amplitude constante A car l'intégrale sur tout le volume occupé par l'électron de la densité de probabilité doit être égale à l'unité.

en terme de la densité de probabilité (3.28). Cette réponse du détecteur est le résultat d'un processus complexe d'interaction entre les électrons du faisceau, les électrons de l'écran et, ensuite, du photomultiplicateur. Par conséquent, le caractère quasi-ponctuel des signaux apparaissant sur l'image ne provient pas d'un hypothétique caractère ponctuel des électrons dans le faisceau incident, mais bien du caractère quasi-ponctuel des fonctions d'onde des électrons localisés dans les atomes de l'écran fluorescent.

On remarquera que la densité de probabilité $\mathcal{P}(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$ n'a pas les mêmes propriétés que la densité de probabilité classique de trouver des électrons au point \mathbf{r} avec n'importe quelle impulsions. Ce serait le cas dans des conditions de fonctionnement normal du microscope et si les électrons avaient une longueur d'onde selon la direction transverse x aussi petite que possible pour diminuer la limite de résolution. En effet, les figures d'interférences disparaissent lorsque la longueur d'onde transverse devient trop courte. Pour montrer cette propriété, considérons l'interférence entre les deux ondes

$$\psi_1 = \sqrt{\mathcal{P}_1} \exp(i\phi_1) \quad (3.32)$$

$$\psi_2 = \sqrt{\mathcal{P}_2} \exp(i\phi_2) \quad (3.33)$$

où \mathcal{P}_1 et \mathcal{P}_2 sont leur densité de probabilité alors que $\phi_1 = k_1 x$ et $\phi_2 = k_2 x$ sont leur phases. Dans la région où les ondes se superposent, la fonction d'onde est donnée par

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 \quad (3.34)$$

et la densité de probabilité y est donnée par

$$\begin{aligned} \mathcal{P} = |\psi|^2 &= |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + \psi_1^* \psi_2 + \psi_1 \psi_2^* \\ &= \mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 + 2\sqrt{\mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2} \cos(\phi_1 - \phi_2) \\ &= \mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 + 2\sqrt{\mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2} \cos[(k_1 - k_2)x] \end{aligned} \quad (3.35)$$

$$\neq \mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 \quad (3.36)$$

A cause du terme d'interférence, la densité \mathcal{P} n'est pas égale à la somme des densités de chaque faisceau comme ce serait le cas en physique classique. Cependant les franges d'interférence sont de plus en plus fines à mesure que la différence d'impulsions $\Delta p = \hbar(k_1 - k_2)$ augmente comme le montre la figure 3.16. Les figures 3.16c et 3.16d sont construites avec un générateur pseudo-aléatoire qui engendre successivement trois nombres aléatoires uniformément distribués: $X \in [0, L_x]$, $Y \in [0, L_y]$ et $P \in [0, \mathcal{P}_{\max}]$, où $\mathcal{P}_{\max} = (\sqrt{\mathcal{P}_1} + \sqrt{\mathcal{P}_2})^2$. L_x et L_y sont les dimensions du champ d'observation. Si la condition $P \leq \mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 + 2\sqrt{\mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2} \cos[(k_1 - k_2)x]$ est satisfaite entre X et P , le point $X\mathbf{e}_x + Y\mathbf{e}_y$ est dessiné sinon il est rejeté et trois nouveaux nombres aléatoires sont engendrés. Cet algorithme constitue un modèle simplifié de la détection des électrons sur l'écran fluorescent dans cette expérience particulière.

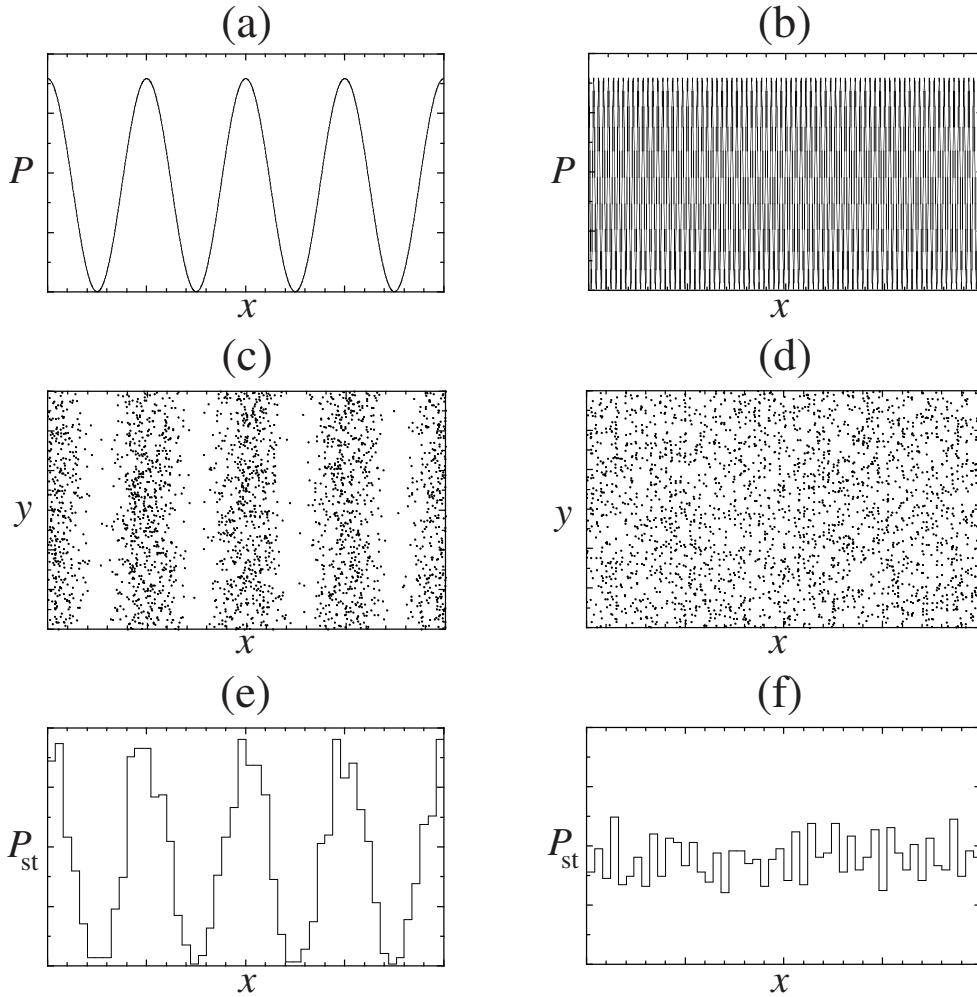


Fig. 3.16. Franges d'interférence entre deux ondes: (a) de longueur d'onde λ_x ; (b) de plus courte longueur d'onde $\lambda_x/20$. (c) et (d) montrent ces mêmes franges par accumulation d'un nombre d'électrons suffisant pour observer les franges de longueur d'onde λ_x , mais insuffisant pour observer celles de $\lambda_x/20$. Le nombre d'électrons est ici d'environ 2540. (e) et (f) montrent les mêmes densités que (a) et (b) mais comme des histogrammes obtenus par comptage statistique des électrons de (c) et (d) arrivés dans des cellules de largeur Δx .

La distance entre les franges d'interférence est $d = \pi/\Delta k$ où $\Delta k = |k_1 - k_2|$. Or, ces franges d'interférence n'apparaissent que par accumulation d'électrons. Si la densité des électrons est de n électrons par unité de longueur x , il y a $N = nd$ électrons par frange d'interférence. Si $N = nd < 1$, il devient impossible de voir la frange d'interférence. De manière analogue, si la résolution spatiale Δx de l'appareil de détection est plus grande que la distance entre les franges, celles-ci ne peuvent plus être observées. On obtient ainsi la condition suivante pour la

disparition des franges d'interférences:

$$\Delta x \gtrsim d = \frac{\pi}{\Delta k}, \quad (3.37)$$

ou bien

$$\Delta x \Delta p \gtrsim \frac{\hbar}{2}. \quad (3.38)$$

Cette relation suggère qu'un électron ne peut pas avoir simultanément une position et une impulsions. Par exemple, dans une onde plane $\psi \sim \exp(ikx)$ l'électron a une impulsions bien déterminée qui est $p = \hbar k$ mais il est totalement délocalisé car la densité électronique est uniforme $P = |\psi|^2 = \text{constante}$.

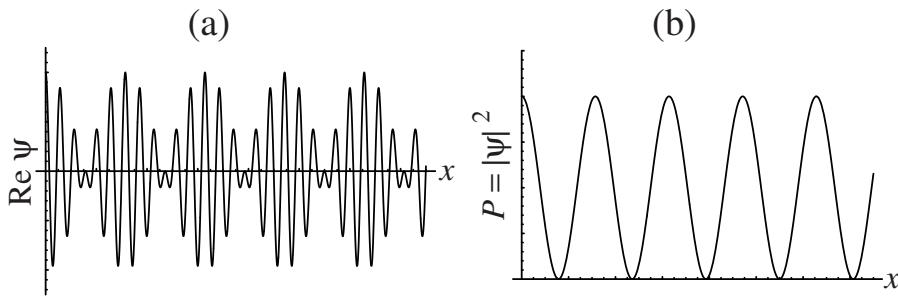


Fig. 3.17. (a) Battements entre deux ondes planes au niveau de la partie réelle de la fonction d'onde. (b) Franges d'interférence résultant de (a).

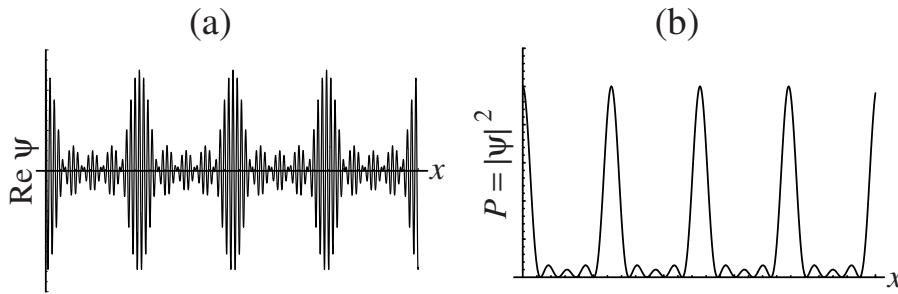


Fig. 3.18. (a) Battements entre cinq ondes planes. (b) Franges d'interférence résultant de (a).

Pour localiser l'électron, il faut superposer plusieurs ondes planes. Si on en superpose deux, on crée des interférences ou des battements (voir fig. 3.17) et l'électron se trouve localisé près des maxima des franges d'interférence. A cause de la superposition des deux ondes planes, l'impulsion est en moyenne $p = \hbar(k_1 + k_2)/2$ avec une incertitude $\Delta p = \hbar|k_1 - k_2|$. L'incertitude Δx sur la position est alors

$$\Delta x \simeq \frac{\pi}{\Delta k}, \quad (3.39)$$

de sorte que les deux incertitudes sont reliées par

$$\boxed{\Delta x \Delta p \simeq \frac{h}{2}} \quad (3.40)$$

ce qui est appellé **la relation d'incertitude d'Heisenberg**.

Si Δp diminue, l'incertitude sur la position augmente et réciproquement. On remarquera que la localisation spatiale est meilleure si on augmente le nombre d'ondes planes que l'on superpose, comme illustré sur la fig. 3.18. De manière générale, il est donc impossible que l'électron puisse avoir une position certaine ($\Delta x = 0 \Rightarrow \Delta p = \infty$) et une impulsion certaine ($\Delta p = 0 \Rightarrow \Delta x = \infty$).

On en conclut que la particule quantique ne manifeste que la moitié des propriétés de la particule classique: soit sa position, soit son impulsion, mais jamais les deux simultanément. Si la particule classique possède ces deux propriétés, à savoir sa position et son impulsion, par contre, la particule quantique ne possède qu'une seule de ces deux propriétés. La particule quantique n'a ainsi qu'une seule des deux facettes de la particule classique. Ce résultat que nous avions déjà rencontré pour le quantum de lumière ou photon se généralise donc aux particules quantiques massives.

3.8 Le modèle de Bohr

Le caractère ondulatoire des électrons explique remarquablement la règle de quantification du modèle de Bohr. En effet, si on suppose que l'électron est en orbite circulaire de rayon r autour du proton alors la longueur de l'orbite est $l = 2\pi r$.

Par ailleurs, une longueur d'onde $\lambda = h/p$ est associée à l'impulsion p de l'électron. Pour que l'électron puisse se trouver sur cette orbite il faut qu'il y ait interférence constructive lors des passages successifs de l'électron sur l'orbite (voir fig. 3.19), c'est-à-dire que la longueur de l'orbite doit être un multiple entier n de la longueur d'onde:

$$l = 2\pi r = n \lambda = n \frac{h}{p}, \quad (3.41)$$

de sorte que le moment cinétique doit satisfaire:

$$L = r p = n \frac{h}{2\pi} = n \hbar, \quad (3.42)$$

ce qui est la règle de quantification de Bohr.

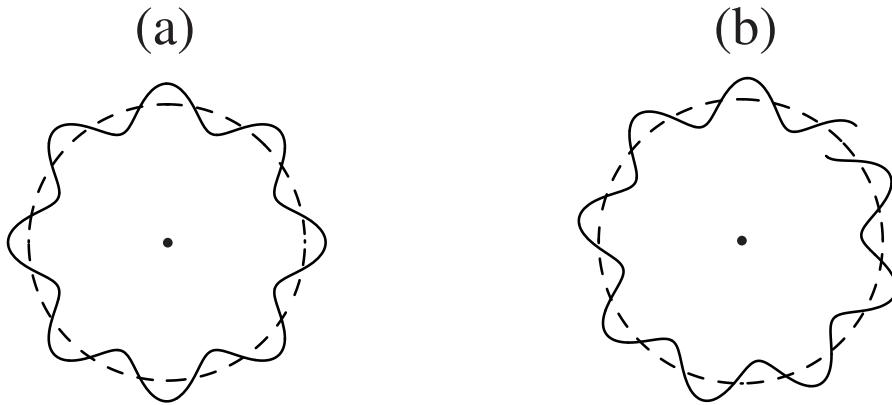


Fig. 3.19. (a) Interférences constructives sur l'orbite si $l = n\lambda$.
(b) Interférences destructives sur l'orbite si $l \neq n\lambda$.

Remarque. Toutes les orbites possibles ne sont pas nécessairement circulaires. Il y a aussi des orbites elliptiques ou linéaires. Sommerfeld a généralisé la règle de quantification de Bohr à ces autres orbites.

La règle de quantification de Bohr permet de déterminer les niveaux d'énergie de l'électron. Comme ne subsistent que les orbites où l'interférence est constructive, seules certaines énergies bien déterminées sont permises.

Le mouvement circulaire s'effectue à la fréquence angulaire ω ou pulsation qui est reliée à la vitesse de l'électron par

$$v = r\omega. \quad (3.43)$$

L'accélération de l'évolution est alors

$$a = v\omega = r\omega^2. \quad (3.44)$$

D'après l'équation de Newton, l'accélération multipliée par la masse doit être égale à la force de Coulomb que le noyau exerce sur l'électron:

$$ma = F = \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r^2}. \quad (3.45)$$

On obtient ainsi la relation

$$\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r^2} = mr\omega^2. \quad (3.46)$$

Par ailleurs, la règle de quantification de Bohr donne

$$L = rp = mrv = mr^2\omega = n\hbar, \quad (3.47)$$

de sorte que la pulsation est

$$\omega = \frac{n\hbar}{mr^2} \quad (3.48)$$

Si on replace cette pulsation dans l'éq. (3.46), on trouve que le rayon de l'orbite est

$$r = \frac{(4\pi\varepsilon_0)(n\hbar)^2}{Ze^2m} \quad (3.49)$$

Le rayon de Bohr est le rayon de la plus petite orbite de l'atome d'hydrogène pour laquelle $Z = 1$ et $n = 1$:

$$r = a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{e^2 m} \simeq 0.53 \text{ \AA}. \quad (3.50)$$

La taille des atomes est donc remarquablement bien expliquée.

L'énergie totale de l'électron est égale à la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r}, \quad (3.51)$$

où l'impulsion est donnée en fonction du rayon d'après la règle de quantification

$$p = \frac{n\hbar}{r}. \quad (3.52)$$

Il reste à remplacer le rayon par sa valeur (3.49) pour déterminer finalement les énergies permises

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{1}{2} \frac{Z^2 e^4 m}{(4\pi\varepsilon_0)^2 (n\hbar)^2} \\ &= -\frac{1}{2n^2} 27.2 \text{ eV} = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}, \end{aligned} \quad (3.53)$$

avec $n = 1, 2, 3, \dots$. Le spectre de ces énergies est représenté sur la fig. 3.20.

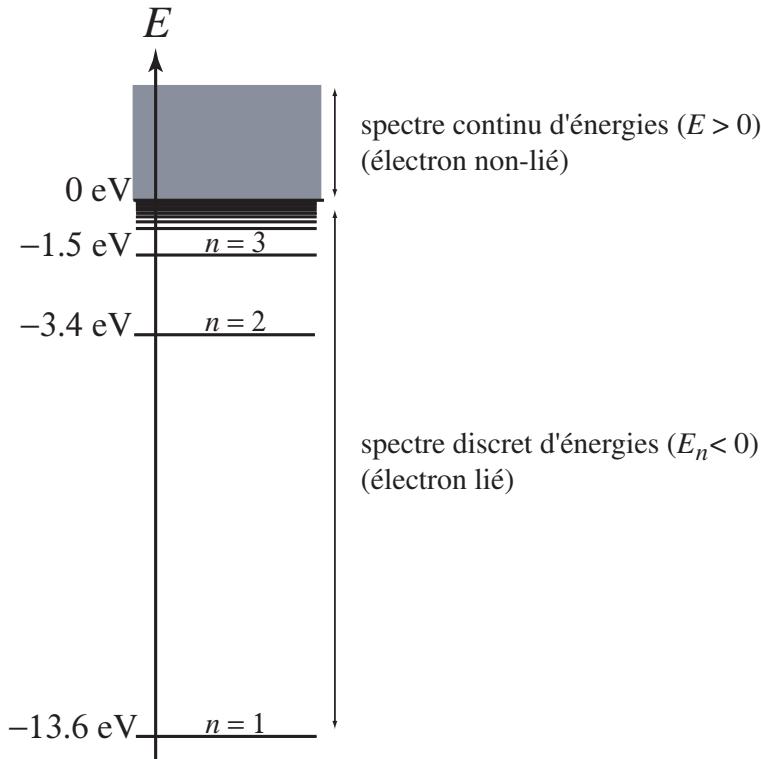


Fig. 3.20. Spectre des énergies de l'atome d'hydrogène d'après le modèle de Bohr.

Si on introduit la constante sans dimension qui est appelée *la constante de structure fine*

$$\alpha = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)\hbar c} = \frac{1}{137.0359895}, \quad (3.54)$$

ainsi que l'énergie mc^2 associée à la masse au repos de l'électron et la longueur d'onde de Compton $\lambda_C = h/mc$, les expressions précédentes se réécrivent comme

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} Z^2 \alpha^2 mc^2, \quad (3.55)$$

$$r_n = n^2 \frac{\lambda_C}{2\pi Z\alpha}, \quad (3.56)$$

$$p_n = \frac{1}{n} Z\alpha mc, \quad (3.57)$$

$$\omega_n = \frac{1}{n^3} Z^2 \alpha^2 \frac{mc^2}{\hbar}, \quad (3.58)$$

$$v_n = \frac{1}{n} Z\alpha c, \quad (3.59)$$

pour l'énergie, le rayon, l'impulsion, la pulsation et la vitesse associées à l'orbite $n = 1, 2, 3, \dots$

L'équation (3.59) montre que, dans l'atome d'hydrogène $Z = 1$, l'électron a une vitesse non-relativiste de l'ordre du centième de la vitesse de la lumière au moins. Par contre, dans les atomes lourds $Z \gg 1$, la vitesse approche celle de la lumière et un modèle relativiste devient nécessaire.

Le modèle de Bohr explique que l'électron ne tombe pas sur le noyau par rayonnement électromagnétique. En effet, il n'y a pas d'énergies permises qui sont plus basses que l'énergie de la plus petite orbite $n = 1$. Ce résultat est confirmé par le fait que la relation d'incertitude de Heisenberg (3.40) serait violée pour de plus petites orbites.

Ce modèle explique également les données de spectroscopie sur la formation de raies. Lorsqu'un photon d'énergie $h\nu$ rencontre un atome, le photon ne peut être absorbé que si son énergie coïncide avec la différence d'énergie entre deux niveaux de spectre

$$h\nu = E_{n'} - E_n \quad (3.60)$$

Lors d'une telle absorption, l'électron gagne l'énergie du photon et saute du niveau n vers le niveau n' (voir fig. 3.21a).

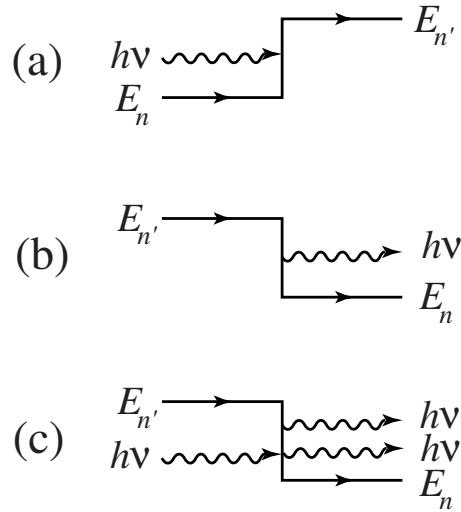


Fig. 3.21. (a) Absorption. (b) Emission spontanée. (c) Emission stimulée.

Réciproquement, si l'électron se trouve sur un niveau $n' > 1$ supérieur au niveau fondamental, il peut émettre un photon d'énergie (3.60) et descendre vers le niveau n . On parlera alors d'émission spontanée (voir fig. 3.21b). L'émission d'un photon de fréquence (3.60) peut aussi être stimulée par un autre photon de même fréquence (voir fig. 3.21c). On notera que ce processus d'émission stimulée est la base du fonctionnement des lasers.

La règle de transition de Bohr (3.46) explique de manière remarquable toutes les raies spectrales possibles de l'atome d'hydrogène pour lequel les énergies sont données par (3.55) avec $Z = 1$. On retrouvera ainsi la formule de Rydberg (1889)

$$\nu = c R_\infty \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \frac{e}{h} 13.6 \text{ eV} \quad (3.61)$$

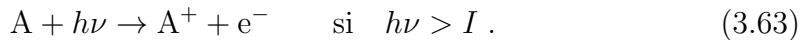
où $n' > n$ et

$$R_\infty = 109\,737.32 \text{ cm}^{-1} \quad (3.62)$$

est la constante de Rydberg. Le spectre se compose donc de plusieurs séries de raies:

- la série de Lyman dans l'ultraviolet pour les transitions $n = 1 \rightarrow n' = 2, 3, 4, 5, \dots$
- la série de Balmer dans le visible pour les transitions $n = 2 \rightarrow n' = 3, 4, 5, \dots$
- la série de Ritz-Paschen dans l'infrarouge pour les transitions $n = 3 \rightarrow n' = 4, 5, \dots$

De plus, un atome A peut s'ioniser en absorbant un photon d'énergie supérieure à l'énergie d'un seuil d'ionisation



Pour l'atome d'hydrogène, ce seuil d'ionisation vaut $I = 13.6 \text{ eV}$. On peut assimiler le processus d'ionisation d'un atome à un effet photoélectrique sur cet atome. Après ionisation, l'électron n'est plus lié au noyau et s'échappe avec une énergie cinétique que l'on peut estimer d'après le modèle de Bohr comme

$$E' = \frac{p^2}{2m} = h\nu + E_n \simeq h\nu - \frac{Z^2}{n^2} 13.6 \text{ eV} > 0 , \quad (3.64)$$

si l'atome se trouve dans l'état n avant l'absorption du photon.

Réciproquement, il existe des processus de recombinaison



Exercices sur l'électron et les autres particules massives

3.1. Les ondes matérielles de de Broglie

- Obtenir la longueur d'onde de de Broglie en fonction de la masse m et de l'énergie cinétique K d'une particule relativiste. En déduire l'approximation non-relativiste ($K \ll mc^2$) ainsi que l'approximation ultra-relativiste ($K \gg mc^2$). Dessiner et comparer les trois courbes correspondantes dans un diagramme de la longueur d'onde de de Broglie en fonction de la masse. Pour quelles particules, doit-on considérer la limite $m \rightarrow 0$?
- Estimer la longueur d'onde de de Broglie associée à
 - un électron d'énergie cinétique égale à 1 eV, 100 eV, 1 MeV, 1 GeV;
 - un électron, un atome d'hydrogène, de deutérium ($m_D \simeq 2m_u$), d'oxygène ($m_O \simeq 16m_u$), un grain de poussière (masse $\sim 10^{-15}$ kg), tous avec une vitesse quadratique moyenne correspondante à la température ambiante (300 K);
 - une balle de tennis (masse ~ 75 g) avec une vitesse de 150 km/h.

Sachant que le libre parcours moyen d'un atome dans un liquide est de quelques Å, quelles particules sont-elles en régime quantique à la température ambiante? Pour quels phénomènes biophysiques, la mécanique quantique est-elle importante? Pour quels autres, la mécanique classique suffit-elle?

3.2. Le modèle de Bohr

- Dériver la formule de Rydberg, c.-à-d. la relation donnant la fréquence du photon absorbé par un atome d'hydrogène lors d'une transition entre deux états discrets de nombre quantique n et n' . Calculer la constante dimensionnelle de la formule de Rydberg appelée *constante de Rydberg*, en eV et en unité de longueur d'onde inverse cm⁻¹.
- Estimer les longueurs d'onde du début des trois premières séries de raies du spectre de l'hydrogène ainsi que celles de leur seuil d'ionisation où ces séries s'accumulent. Déterminer leur domaine spectral. Ces séries portent les noms suivants:
 - Série de Lyman: transitions $n = 1 \rightarrow n' \geq 2$;
 - Série de Balmer: transitions $n = 2 \rightarrow n' \geq 3$;
 - Série de Ritz-Paschen: transitions $n = 3 \rightarrow n' \geq 4$.

- c. *Loi de Moseley entre la fréquence des rayons X et le nombre atomique Z.* La dépendance des rayons X en la charge Z du noyau d'un atome est utilisée dans certains microscopes électroniques à balayage pour produire une image de la composition chimique de l'échantillon. Cet appareil remarquable est appelé une micro-sonde (voir fig. 3.22).

La collision d'un électron du faisceau du microscope sur un atome peut éjecter un autre électron d'une des couches profondes de l'atome. Ces couches électroniques sont appelées K ($n = 1$), L ($n = 2$), M ($n = 3$),... Le "trou" ainsi créé peut être rempli par un troisième électron venant d'une des couches supérieures du même atome. Lors de cette transition $n' \rightarrow n$, un photon X est émis. Les observations expérimentales de ce phénomène par Moseley vers 1912-1914 sont présentées sur la fig. 3.23 qui donne la racine carrée de la fréquence ν des rayons X en fonction du nombre atomique Z de l'espèce atomique étudiée. La figure 3.23 montre le caractère linéaire de la relation entre $\sqrt{\nu}$ et Z . Expliquer cette linéarité grâce au modèle de Bohr en dérivant une formule qui donne la fréquence des rayons X en fonctions de Z et des nombres quantiques n et n' des couches entre lesquelles la transition X se produit.

Sur les courbes de la fig. 3.23, ajuster des droites de la forme

$$Z = Z_e + a \sqrt{\nu}, \quad (3.66)$$

et calculer les coefficients Z_e et a pour les différentes raies K_α , K_β , L_α , et L_β . Le coefficient Z_e est appelé la charge d'écrantage qui est le nombre moyen d'électrons entre le noyau et les couches électroniques entre lesquelles la transition se produit. Montrer comment l'hypothèse d'écrantage modifie la formule que vous venez de dériver à partir du modèle de Bohr et en déduire comment le coefficient a de (3.66) dépend des nombres quantiques n et n' . D'après les valeurs numériques du coefficient a , déterminer les transitions $n' \rightarrow n$ correspondantes aux raies K_α , K_β , L_α , et L_β .

Comment utiliseriez-vous la formule finalement obtenue (appelée loi de Moseley) pour déterminer la composition chimique d'un échantillon?

- d. *Les atomes de Rydberg.* De nombreux travaux récents en physique atomique portent sur ce que l'on appelle les états de Rydberg d'atomes hydrogénoides. Ces sont des atomes comme le lithium avec un électron de valence qui est excité jusqu'à des nombres quantiques de l'ordre de $n \simeq 100$ et plus. Calculer le diamètre d'un tel atome ainsi que la fréquence de rotation de l'électron autour du noyau. Quelle est l'énergie, la fréquence et la longueur d'onde du photon nécessaire pour effectuer la transition $n = 100 \rightarrow n' = 101$? Quel est le domaine spectral de ce photon?

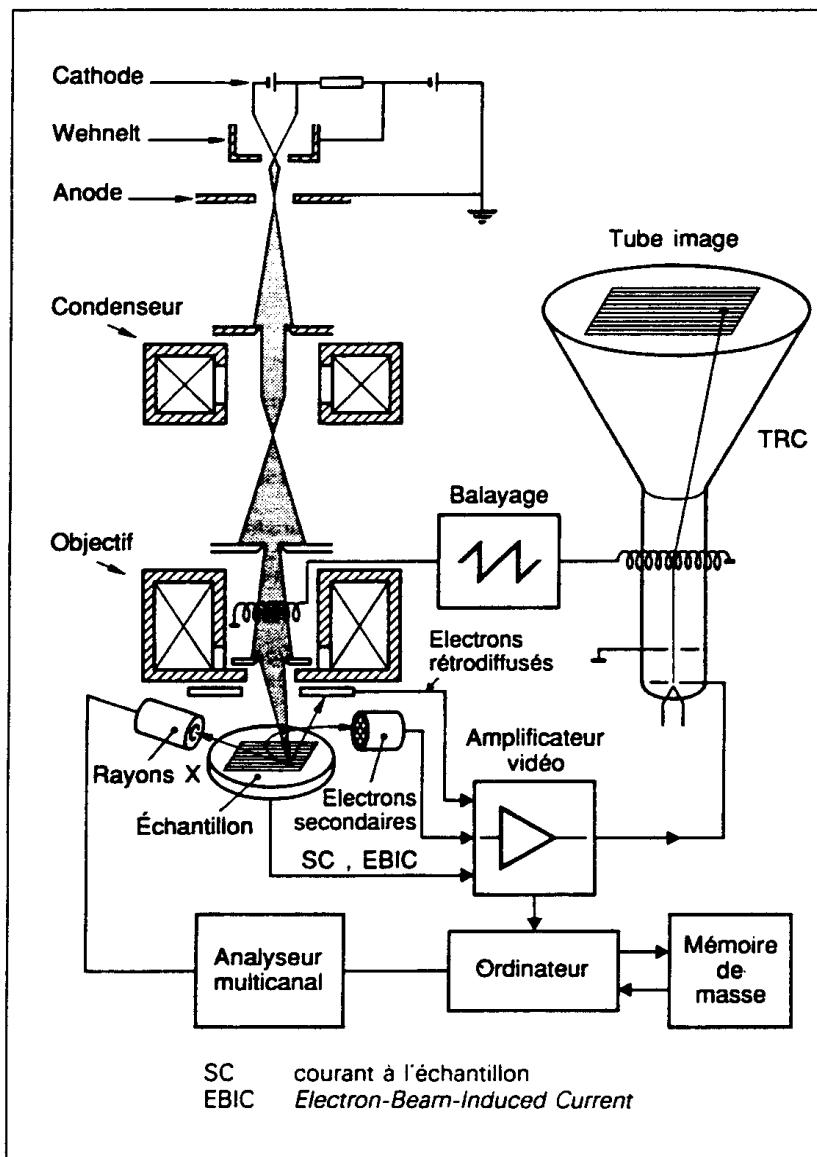


Fig. 3.22. Schéma d'un microscope électronique à balayage avec une micro-sonde X (tiré de la réf. [1.14]).

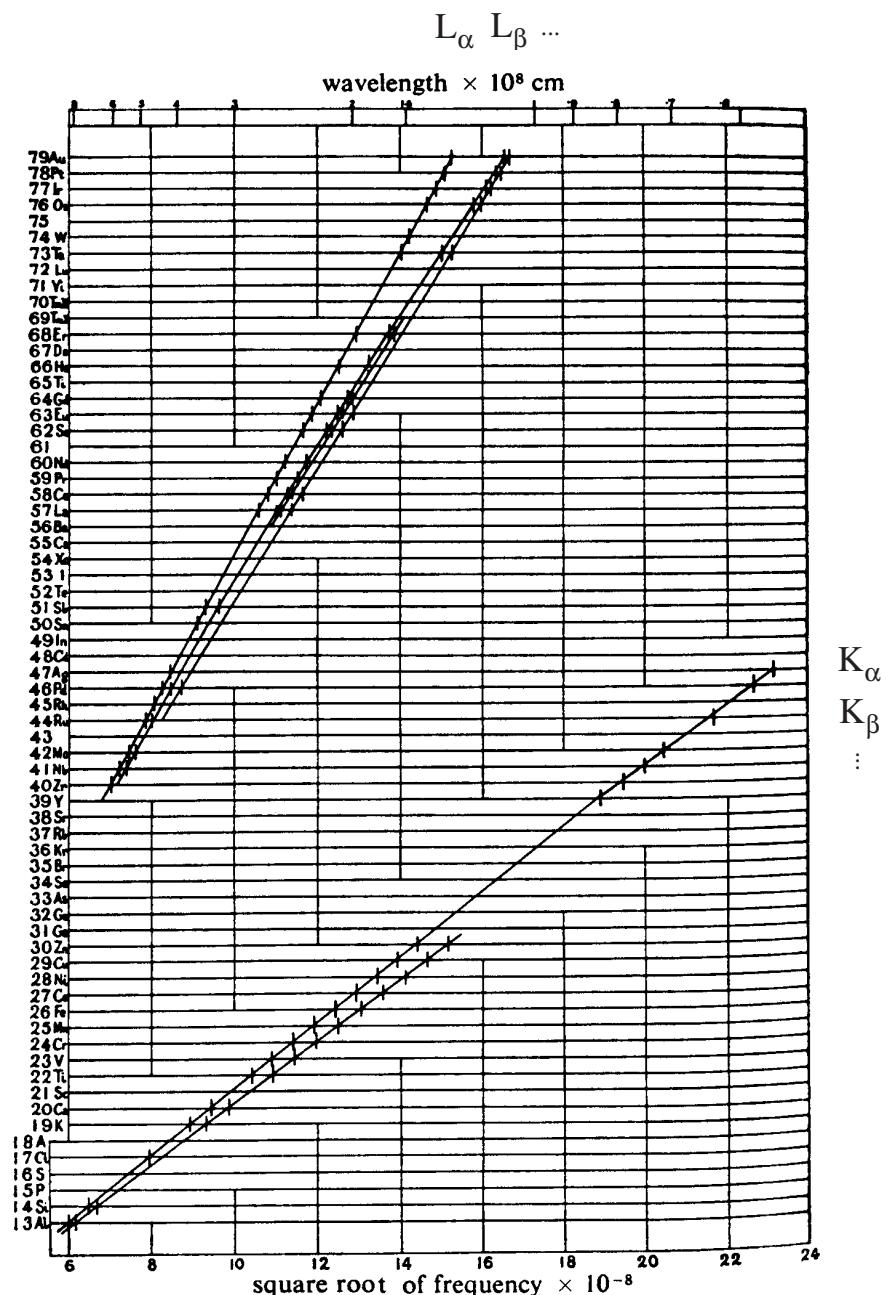


Fig. 3.23. Figure originale de l'article de H. G. J. Moseley montrant la relation entre Z et $\nu^{1/2}$ des rayons X (lignes K et L) [3.9].

- e. Considérer le système Terre-Soleil comme un “atome” de Bohr. Quelles sont les valeurs possibles pour les niveaux d’énergie de ce système? Que vaut le nombre quantique n correspondant à l’état actuel du système? Que vaut la différence d’énergie entre ce niveau et le niveau $n + 1$?

Données:

$$\begin{aligned} \text{masse de la Terre: } M_T &\simeq 5.98 \cdot 10^{24} \text{ kg;} \\ \text{masse du Soleil: } M_S &\simeq 1.97 \cdot 10^{30} \text{ kg;} \\ \text{distance Terre-Soleil: } d &\simeq 1.49 \cdot 10^{11} \text{ m;} \\ \text{constante de la gravitation: } G &= 6.672\,59(85) \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}. \end{aligned}$$

Références

- 3.1 W. Bertozzi, *Speed and Kinetic Energy of Relativistic Electrons*, American Journal of Physics, **32** (1964) 551.
- 3.2 H. Rauch & S. Werner, *Neutron Interferometry: Lessons in Experimental Quantum Mechanics* (Clarendon Press, Oxford, 2000).
- 3.3 A. Zeilinger, R. Gähler, C. G. Shull, W. Treimer & W. Mampe, *Single- and double-slit diffraction of neutrons*, Rev. Mod. Phys. **60** (1988) 1067.
- 3.4 M. Arndt, O. Nairz, J. Vos-Andreae, C. Keller, G. van der Zouw & A. Zeilinger, *Wave-particle duality of C₆₀ molecules*, Nature **401** (1999) 680.
- 3.5 J. P. Naisse, *Introduction à la physique quantique* (Notes de cours, ULB, 1979-1980).
- 3.6 H. Boersch, Phys. Zeit. **44** (1943) 202.
- 3.7 A. Tonomura & T. Komoda, Journal of Electronic Microscopy **22** (1973) 141.
- 3.8 A. Tonomura, J. Endo, T. Matsuda, T. Kawasaki & H. Ezawa, *Demonstration of single-electron buildup of an interference pattern*, American Journal of Physics **57** (1989) 117.
- 3.9 H. G. J. Moseley, Philosophical Magazine **27** (1914) 703.

Chapitre 4

L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER ET LES ONDES QUANTIQUES DE MATIÈRE

4.1 La démarche inductive

Au chapitre précédent, nous avons observé que les électrons et les autres particules de matière ont un comportement ondulatoire au niveau microscopique. Cette observation remet en cause la mécanique classique qui doit être remplacée par une mécanique ondulatoire. Au coeur de cette nouvelle mécanique, on doit s'attendre à trouver une équation d'onde. Pour établir cette équation d'onde appelée équation de Schrödinger, nous allons suivre une démarche inductive suivie par Schrödinger vers 1926. Cette démarche inductive se base sur une analogie avec les autres phénomènes ondulatoires qui étaient connus à l'époque en mécanique des fluides, en acoustique, en optique ondulatoire et en électromagnétisme.

Historiquement, c'est Heisenberg qui, le premier, conclut en 1925 à la nécessité de faire table rase et de construire une nouvelle mécanique quantique plus fondamentale que la mécanique classique. Heisenberg inventa ainsi le premier une nouvelle mécanique appelée mécanique matricielle pour expliquer pourquoi l'électron se trouve dans des états discrets au sein des atomes. Moins de douze mois plus tard, Schrödinger publie ses articles où il propose une équation d'onde sur la base de l'hypothèse de de Broglie [4.1]. Les formulations d'Heisenberg et de Schrödinger se sont avérées être équivalentes.

Schrödinger semble avoir été directement inspiré par de Broglie car le jury de la thèse de doctorat de ce dernier sollicita l'opinion de Peter Debye qui lui-même contacta Schrödinger vers 1923. Dès ce moment, il devint évident à plusieurs comme Debye et Schrödinger qu'une équation d'onde est nécessaire pour décrire le comportement microscopique des électrons en termes d'une fonction d'onde. Le but de Schrödinger fut d'obtenir une mécanique ondulatoire pour les particules massives en analogie étroite avec l'optique ondulatoire. La pertinence de cette analogie était alors établie par la relativité restreinte d'Einstein qui montre que la lumière est un phénomène ondulatoire de particules de masses nulles (les photons). La contribution de de Broglie fut de montrer que le comportement

ondulatoire s'étend aux particules massives. Cette idée puissante suggère que l'équation d'onde de l'optique ondulatoire est un cas particulier d'une équation d'onde plus générale pour des particules de masse arbitraire. Cependant, dans les atomes, les électrons ont des vitesses non-relativistes de sorte que l'on doit pouvoir se contenter d'une équation d'onde non-relativiste qui se réduirait à la mécanique classique non-relativiste dans la même limite où l'optique ondulatoire se réduit à l'optique géométrique. Cette limite est celle où la longueur d'onde devient très courte vis-à-vis de la taille des objets ou des potentiels où ces ondes évoluent. Dans cette analogie entre l'optique et la mécanique, l'expérience des fentes de Young est à l'optique ce que l'expérience de Davisson et Germer est à la mécanique. Le tableau 3.2 montre l'analogie que nous attendons.

Pour établir cette équation non-relativiste pour les ondes de matière nous allons suivre la même démarche inductive que celle suivie par Schrödinger. Tout d'abord, nous allons considérer l'équation de Schrödinger homogène c'est-à-dire dans un milieu invariant sous des translations en l'absence de potentiel, par exemple pour un électron dans le vide. Ensuite, nous considérerons l'équation de Schrödinger inhomogène pour des ondes de matière en présence d'une énergie potentielle qui varie dans l'espace.

Bien sûr, une démarche inductive ne fournit pas une démonstration comme en mathématique. Il sera donc nécessaire de suivre une démarche déductive pour tester les prédictions de l'équation de Schrödinger, ce qui sera notre tâche dans la suite. Si les prédictions de l'équation de Schrödinger sont en accord avec les observations expérimentales nous pourrons seulement alors conclure que cette équation est valable vis-à-vis d'une certaine phénoménologie.

4.2 L'équation de Schrödinger homogène

L'analogie avec l'optique ondulatoire joue un rôle crucial dans la démarche inductive que nous suivons. Dans un milieu inhomogène, l'équation pour les ondes électromagnétiques est

$$\partial_t^2 \varphi = \frac{c^2}{n(\mathbf{r})^2} \nabla^2 \varphi \quad (4.1)$$

où $\partial_t = \frac{\partial}{\partial t}$ désigne une dérivée partielle par rapport au temps et $\nabla = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z}$ est le vecteur gradient des dérivées partielles par rapport aux trois coordonnées spatiales. $n(\mathbf{r})$ est l'indice de réfraction qui varie spatialement dans un milieu inhomogène.

Si le milieu est homogène, l'indice de réfraction est constant, $n(\mathbf{r}) = n$, et l'équation d'onde devient

$$\partial_t^2 \varphi = \frac{c^2}{n^2} \nabla^2 \varphi. \quad (4.2)$$

Comme cette équation homogène est linéaire sa solution générale est donnée comme une superposition linéaire de solutions particulières. Or l'équation ho-

mogène (4.2) admet des solutions particulières qui sont les ondes planes caractérisées par un vecteur d'onde \mathbf{k} , une pulsation ω et une phase δ

$$\varphi = \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta) \quad (4.3)$$

Une telle onde peut de plus se décomposer en deux exponentielles imaginaires selon

$$\varphi = \frac{1}{2} [e^{+i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta)}] \quad (4.4)$$

qui sont chacune des solutions de l'équation d'onde. Contrairement à la solution (4.3), les solutions

$$\varphi_{\pm} = e^{\pm i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta)} \quad (4.5)$$

ont la particularité d'être des fonctions propres des dérivées partielles par rapport au temps et aux coordonnées spatiales

$$\begin{aligned} \partial_t \varphi_{\pm} &= \pm i\omega \varphi_{\pm}, \\ \nabla \varphi_{\pm} &= \pm i\mathbf{k} \varphi_{\pm}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Ces dérivées partielles ont pour effet de multiplier les fonctions particulières (4.5) par un facteur constant qui est proportionnel à la pulsation ω dans le cas de la dérivée temporelle et au vecteur d'onde \mathbf{k} dans le cas de la dérivée spatiale.

Pour que les ondes planes (4.5) soient des solutions de l'équation d'onde (4.2) il faut que la pulsation soit reliée au vecteur d'onde au travers de la relation de dispersion $\omega = \omega(\mathbf{k}) = ck/n$ comme nous l'avons déjà montré au chapitre 2.

Par la propriété remarquable (4.6), on doit s'attendre à ce que les ondes planes (4.5) jouent un rôle de base pour décomposer toute solution générale d'une équation d'onde homogène et linéaire. Une solution générale doit donc pouvoir se décomposer en une superposition linéaire des ondes planes (4.5) selon

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = \int \{ A_+(\mathbf{k}) e^{i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega(\mathbf{k})t]} + A_-(\mathbf{k}) e^{-i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega(\mathbf{k})t]} \} d\mathbf{k}. \quad (4.7)$$

Or les expériences de Davisson et Germer et de Tonomura montrent l'existence de phénomènes d'interférence dans les ondes électroniques. Ces interférences suggèrent que l'équation d'onde que nous cherchons est une équation linéaire. Avec cette hypothèse, si ψ_1 et ψ_2 étaient des solutions de l'équation d'onde alors $\psi = \psi_1 + \psi_2$ seraient aussi une solution, ce qui expliquerait l'apparition d'interférences ondulatoires.

Cette propriété est appelée le *principe de superposition* que nous exprimons mathématiquement par le choix d'une équation d'onde linéaire dont la solution générale est une superposition linéaire de solutions particulières.

La forme générale d'une équation d'onde homogène et linéaire est

$$L(\partial_t, \nabla)\psi = 0, \quad (4.8)$$

où L est une certaine fonction des opérateurs des dérivées partielles ∂_t et ∇ . Cette fonction serait donnée par un développement

$$L(\partial_t, \nabla) = A + B\partial_t + \mathbf{C} \cdot \nabla + D\partial_t^2 + \mathbf{E} \cdot \nabla\partial_t + \mathsf{F} : \nabla\nabla + \dots \quad (4.9)$$

où

$$\mathsf{F} : \nabla\nabla = \sum_{i,j=1}^3 F_{ij} \frac{\partial}{\partial r_i} \frac{\partial}{\partial r_j}. \quad (4.10)$$

L'hypothèse que le milieu est homogène implique que les coefficients A, B, \mathbf{C}, \dots sont des constantes. Comme nous l'avons expliqué pour l'équation d'onde (4.2), la solution générale ψ de (4.8) peut s'exprimer comme une superposition linéaire d'ondes planes

$$\psi \sim e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (4.11)$$

si celles-ci sont elles-mêmes des solutions particulières de (4.8), ce que nous devons vérifier. Nous remplaçons donc (4.11) dans (4.8) où nous avons

$$\begin{aligned} \partial_t \psi &= -i\omega \psi \\ \nabla \psi &= i\mathbf{k} \psi \end{aligned} \quad (4.12)$$

Comme l'exponentielle imaginaire ne s'annule en aucun point de l'espace, nous trouvons la relation

$$L(-i\omega, i\mathbf{k}) = 0 \quad (4.13)$$

qui relie la pulsation ω au vecteur d'onde \mathbf{k} . Les différentes solutions de l'équation (4.13) nous donnent les différentes relations de dispersion $\omega = \omega_j(\mathbf{k})$ qui caractérisent l'équation d'onde (4.8). Par exemple, pour l'équation d'onde (4.2), la relation (4.13) est $\omega^2 = c^2 k^2 / n^2$ ce qui donne les relations de dispersion $\omega = \omega_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm ck/n$ ce qui explique la nécessité de deux familles d'ondes planes dans la solution générale (4.7) de (4.2).

Au temps de Schrödinger, beaucoup d'équations d'onde étaient déjà connues en physique mathématique venant de la mécanique des fluides, de l'acoustique, de l'optique ondulatoire et de l'électromagnétisme (voir tableau 4.1). La généralité du raisonnement ci-dessus était donc familier à Schrödinger. Ce raisonnement montre que chaque équation d'onde est caractérisée par sa relation de dispersion et qu'il n'est pas difficile de retrouver l'équation d'onde à partir de sa relation de dispersion en utilisant les correspondances suivantes suggérées par (4.12):

$$\begin{aligned} \omega &\leftrightarrow i \partial_t, \\ \mathbf{k} &\leftrightarrow -i \nabla. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Table 4.1. Relations de dispersion de différents phénomènes ondulatoires en mécanique des fluides, en acoustique et en électromagnétisme.

<i>onde</i>	<i>relation de dispersion</i>	<i>remarques</i>
ondes gravifiques à la surface d'un fluide	$\omega = \sqrt{gk}$	g = accélération gravifique terrestre
ondes capillaires à la surface d'un fluide	$\omega = \sqrt{\gamma k^3 / \rho}$	ρ = densité de masse γ = tension superficielle
ondes capillaro-gravifiques à la surface d'un fluide	$\omega^2 = gk + \gamma k^3 / \rho$	
ondes acoustiques	$\omega = v_s k$	v_s = vitesse du son
ondes électromagnétiques	$\omega = ck/n$	c = vitesse de la lumière n = indice de réfraction
ondes électromagnétiques en milieu dispersif	$k = n(\omega)\omega/c$	$n(\omega)$ = indice de réfraction dépendant de la pulsation

Or l'hypothèse de de Broglie fournissait à Schrödinger la relation de dispersion des ondes de matière. En effet, d'après les relations

$$\begin{aligned} \epsilon &= \hbar \omega , \\ \mathbf{p} &= \hbar \mathbf{k} , \end{aligned} \tag{4.15}$$

l'énergie est reliée à la pulsation ω et l'impulsion au vecteur d'onde \mathbf{k} . De plus, l'énergie est reliée à l'impulsion soit par

$$\epsilon = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2} , \tag{4.16}$$

pour une particule relativiste, soit par

$$E = \frac{p^2}{2m} , \tag{4.17}$$

pour une particule non-relativiste. Historiquement, il semble que le but premier de Schrödinger fut d'obtenir une équation d'onde relativiste mais ceci pose le problème soit de la racine carrée dans (4.16), soit des deux signes de l'énergie si on prend le carré de (4.16).

Schrödinger mit un certain temps à limiter son ambition à une équation non-relativiste où $\epsilon \simeq mc^2 + \frac{p^2}{2m} = mc^2 + E$. Dans le cas non-relativiste, nous devons donc avoir

$$\begin{aligned} E &= \frac{p^2}{2m} = \hbar\omega , \\ \mathbf{p} &= \hbar\mathbf{k} , \end{aligned} \tag{4.18}$$

ce qui implique que la relation de dispersion de l'équation d'onde recherchée serait

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} . \quad (4.19)$$

D'après les correspondances (4.14), nous retrouvons l'équation de Schrödinger homogène

$$i\hbar \partial_t \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi . \quad (4.20)$$

On remarquera que l'on retrouve cette équation à partir de la relation mécanique $E = \mathbf{p}^2/2m$ directement en utilisant les correspondances

$$\begin{aligned} E &\leftrightarrow +i\hbar \partial_t , \\ \mathbf{p} &\leftrightarrow -i\hbar \nabla . \end{aligned} \quad (4.21)$$

4.3 L'équation de Schrödinger inhomogène

En présence d'une énergie potentielle $V(\mathbf{r})$ qui varie dans l'espace, la conservation de l'énergie s'exprime par

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) . \quad (4.22)$$

Si on utilise les correspondances (4.21) nous obtenons maintenant l'équation de Schrödinger inhomogène

$i\hbar \partial_t \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\mathbf{r}) \psi$

(4.23)

Il faut rappeler que la démarche que nous avons suivie pour obtenir l'équation de Schrödinger (4.23) a été inductive de sorte que cette équation (4.23) reste une hypothèse à ce stade du raisonnement. Pour en établir la validité, nous devons en déduire des prédictions et les vérifier par comparaison avec des observations expérimentales. C'est seulement si les prédictions de (4.23) sont en accord avec les observations expérimentales que nous pourrons dire que l'équation (4.23) est valable. Nous allons donc suivre dès maintenant une démarche deductive pour établir le lien entre l'équation de Schrödinger (4.23) et la réalité expérimentale.

L'équation de Schrödinger est supposée remplacer les équations de la mécanique classique de manière fondamentale, car la mécanique classique se déduit de l'équation de Schrödinger dans la limite des courtes longueurs d'onde comme l'optique géométrique se déduit de l'optique ondulatoire dans cette même limite. Cette hypothèse que l'équation d'onde (4.23) est plus universelle que les équations classiques est une hypothèse radicale dont la démarche fut très largement inspirée par les travaux d'Einstein dont les relativités restreinte et générale balayèrent la mécanique de Newton dans le monde des grandes vitesses et des grands champs gravifiques. De même, la mécanique quantique balaya les conceptions classiques dans le monde microscopique, limitant ainsi le domaine de validité de la mécanique de Newton au monde macroscopique non-relativiste.

4.4 Les différents phénomènes ondulatoires fondamentaux

A la suite du travail de Schrödinger, des équations d'onde relativistes furent proposées par Klein et Gordon en 1926 et par Dirac en 1927 mais des changements conceptuels supplémentaires et très profonds durent être affrontés dans le monde quantique relativiste comme cela vous sera expliqué en première licence. La table 4.2 nous montre les différents phénomènes ondulatoires fondamentaux.

Il est extrêmement intéressant de comparer les différentes relations de dispersion. Cette comparaison – qui est en fait à la base de l'hypothèse de de Broglie – montre que les phénomènes ondulatoires fondamentaux sont tous d'origine quantique, que la particule soit massive ou non. Ainsi, la lumière apparaît comme la limite où la masse s'annule. Dans cette limite $m \rightarrow 0$, la constante de Planck disparaît de la relation de dispersion de sorte que le caractère ondulatoire des ondes électromagnétiques apparaît comme un phénomène “classique” macroscopique.

Cependant, la catastrophe ultraviolette (voir chapitre 2) est là pour nous rappeler que cette apparente “classicité” des ondes électromagnétiques ne peut être valable et amène des contradictions si le caractère véritablement quantique de la lumière n'est pas reconnu. On peut donc dire que le caractère ondulatoire de la lumière est la partie émergente dans le monde macroscopique de l'iceberg du monde quantique. Cette partie émerge à notre échelle à cause du fait que la masse du photon est nulle.

Pour mieux apprécier ce dernier point, nous avons représenté sur la fig. 4.1 la longueur d'onde de de Broglie λ en fonction de la masse m pour une particule d'énergie cinétique $K = \epsilon - mc^2$ fixée. La longueur d'onde de de Broglie est

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{ch}{\sqrt{\epsilon^2 - m^2c^4}} = \frac{ch}{\sqrt{K(2mc^2 + K)}}, \quad (4.24)$$

de sorte que

$$\lambda \simeq \begin{cases} \frac{h}{\sqrt{2mK}}, & \text{si } K \ll mc^2, \\ \frac{hc}{K} - \frac{mhc^3}{K^2} + \dots, & \text{si } K \gg mc^2. \end{cases} \quad (4.25)$$

La longueur d'onde de de Broglie diminue donc comme $m^{-1/2}$ lorsque la masse augmente, c'est-à-dire dans le domaine non-relativiste ($K \ll mc^2$). Par contre, la longueur d'onde tend vers une valeur finie lorsque la masse s'annule, c'est-à-dire dans le domaine ultra-relativiste ($K \gg mc^2$). La figure 4.1 nous montre ainsi que la longueur d'onde augmente lorsque la masse diminue de sorte que le caractère ondulatoire augmente pour les particules de plus en plus légères. Le caractère ondulatoire de la lumière apparaît dans le prolongement de celui des particules massives et ne s'en distingue que par la nullité de la masse du photon.

Table 4.2. Les différents phénomènes ondulatoires fondamentaux. ϵ est l'énergie relativiste et $E \simeq \epsilon - mc^2$ est l'énergie non-relativiste. \mathcal{P} est la densité de probabilité et \mathbf{J} la densité de courant de probabilité. u est la densité d'énergie et \mathbf{S} la densité de courant d'énergie. ε_0 est la permittivité du vide. $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V$ est l'opérateur hamiltonien.

	$m = 0$	$m > 0$ particule massive	
	lumière	relativiste $v \simeq c$	non-relativiste $v \ll c$
aspect mécanique	$\epsilon = cp$	$\epsilon = \sqrt{m^2c^4 + c^2p^2}$	$E = \frac{p^2}{2m} \simeq \epsilon - mc^2$
relation de dispersion	$\omega = ck$	$\omega = \sqrt{\frac{m^2c^4}{\hbar^2} + c^2k^2}$	$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$
équation d'onde	éqs. de Maxwell (1865) $\mathcal{F} = (\mathbf{E}, \mathbf{B})$ $\partial_t^2 \mathcal{F} = c^2 \nabla^2 \mathcal{F}$	éq. de Klein et Gordon (1926) éq. de Dirac (1927)	éq. de Schrödinger (1926) $i\hbar \partial_t \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V \psi$
grandeur conservée: <i>probabilité</i> $\partial_t \mathcal{P} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0$ <i>énergie</i> $\partial_t u + \nabla \cdot \mathbf{S} = 0$	- $\begin{cases} u = \frac{\varepsilon_0}{2}(\mathbf{E}^2 + c^2\mathbf{B}^2) \\ \mathbf{S} = \varepsilon_0 c^2 \mathbf{E} \times \mathbf{B} \end{cases}$	(voir par ailleurs)	$\begin{cases} \mathcal{P} = \psi ^2 \\ \mathbf{J} = \frac{\hbar}{2mi}(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \end{cases}$ $\begin{cases} u = \frac{\hbar^2}{2m} \ \nabla \psi\ ^2 + V \psi ^2 \\ \mathbf{S} = \frac{\hbar}{2mi} \left[(\hat{H}\psi^*)(\nabla \psi) - (\hat{H}\psi)(\nabla \psi^*) \right] \end{cases}$

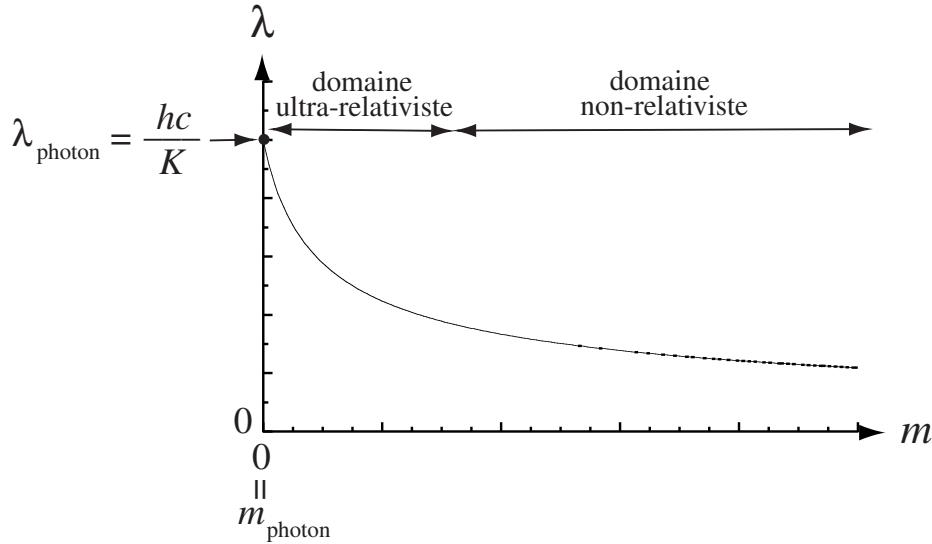


Fig. 4.1. Longueur d'onde de de Broglie λ en fonction de la masse m de la particule pour une énergie cinétique $K = \epsilon - mc^2$ fixée à une valeur correspondant par exemple à la température ambiante de 300°K.

Par contre, pour les particules massives, la constante de Planck ne disparaît pas de la relation de dispersion comme nous l'observons sur la table 4.2. Par conséquent, l'équation d'onde des particules massives contient explicitement la constante de Planck.

4.5 Le caractère complexe de l'équation de Schrödinger

Une particularité importante de l'équation de Schrödinger (4.23) est son caractère complexe car le nombre imaginaire

$$i = \sqrt{-1}, \quad (4.26)$$

y apparaît explicitement. Ce caractère complexe a son origine dans le fait que la relation de dispersion (4.19) est linéaire en ω et quadratique en k . Une conséquence est que la fonction d'onde $\psi = \psi(\mathbf{r}, t)$ est en général complexe

$$\psi = \xi + i\eta, \quad (4.27)$$

où la partie réelle $\xi = \xi(\mathbf{r}, t)$ et la partie imaginaire $\eta = \eta(\mathbf{r}, t)$ sont deux champs scalaires réels définis dans l'espace $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3$ et dans le temps $t \in \mathbb{R}$.

Pour rappel, nous définissons le conjugué d'un nombre complexe $\psi = \xi + i\eta$ comme le nombre **complexe conjugué**: $\psi^* = \xi - i\eta$ car $i^* = -i = -\sqrt{-1}$. Le

complexe conjugué du complexe conjugué redonne le nombre original: $\psi^{**} = \psi$. Le nombre complexe ψ est dit être **imaginaire pur** si $\xi = 0$. La **valeur absolue** ou **module** d'un nombre complexe est défini par

$$\text{module: } |\psi| = \sqrt{\xi^2 + \eta^2} \geq 0. \quad (4.28)$$

La valeur absolue est toujours un nombre réel positif. Nous avons la propriété que le produit d'un nombre complexe par de son conjugué est un nombre réel non-négatif, car

$$\psi^* \psi = (\xi - i\eta)(\xi + i\eta) = \xi^2 + \eta^2 = |\psi|^2 \geq 0. \quad (4.29)$$

Le module est donc donné par

$$|\psi| = \sqrt{\psi^* \psi}. \quad (4.30)$$

Par contre, on remarquera que ψ^2 n'est pas un nombre réel en général.

La relation

$$e^{ikx} = \cos(kx) + i \sin(kx), \quad (4.31)$$

montre que la fonction d'onde $\psi = \exp(ikx)$ a la partie réelle $\xi = \cos(kx)$ et la partie imaginaire $\eta = \sin(kx)$. Le module de cette fonction d'onde est constant et égal à l'unité car

$$|e^{ikx}|^2 = (\cos kx)^2 + (\sin kx)^2 = 1, \quad (4.32)$$

ou encore

$$|e^{ikx}| = \sqrt{e^{-ikx} e^{ikx}} = \sqrt{e^0} = 1. \quad (4.33)$$

Grâce à la décomposition (4.27) en parties réelle et imaginaire, l'équation de Schrödinger (4.23) peut s'exprimer sous une forme réelle. En substituant (4.27) dans (4.23), on trouve que les parties réelle et imaginaire obéissent aux deux équations couplées suivantes:

$$\begin{cases} \hbar \partial_t \xi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \eta, \\ \hbar \partial_t \eta = - \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \xi. \end{cases} \quad (4.34)$$

L'équation de Schrödinger (4.23) est équivalente au système d'équations (4.34). Si le potentiel V est indépendant du temps, on peut dériver la première équation par rapport au temps, la multiplier par \hbar et y substituer la seconde équation pour obtenir

$$\hbar^2 \partial_t^2 \xi = - \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right)^2 \xi. \quad (4.35)$$

La même équation s'obtient pour η de manière analogue. On remarquera que cette équation est du 2e ordre par rapport au temps et du 4e ordre par rapport à l'espace.

4.5. LE CARACTÈRE COMPLEXE DE L'ÉQUATION DESCHRÖDINGER

107

Dans le cas d'un milieu homogène, on trouve l'équation

$$\partial_t^2 \xi = - \left(\frac{\hbar}{2m} \right)^2 \nabla^4 \xi . \quad (4.36)$$

A deux dimensions spatiales, l'équation (4.36) est de la même forme que l'équation de vibration d'une plaque élastique. La relation de dispersion générale de (4.36) est

$$\omega^2 = \left(\frac{\hbar k^2}{2m} \right)^2 \quad (4.37)$$

qui contient non seulement la relation de dispersion

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}, \quad (4.38)$$

de l'équation de Schrödinger homogène (4.20) pour ψ mais encore la relation de dispersion

$$\omega = -\frac{\hbar k^2}{2m} \quad (4.39)$$

de la complexe conjuguée de l'équation (4.20) qui, elle, règle l'évolution de ψ^* . L'équation (4.35) est donc deux fois plus riche que l'équation de Schrödinger. En résumé, nous avons

$$(4.23) \Leftrightarrow (4.34) \Rightarrow (4.35)$$

A ce propos, on remarquera que l'équation de Schrödinger est invariante sous la double transformation:

$$\text{renversement du temps } \begin{cases} t \rightarrow -t \\ \psi \rightarrow \psi^* \end{cases} \quad (4.40)$$

De la même manière, l'équation de Newton

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_{\text{cl}}}{dt^2} = -\nabla V(\mathbf{r}_{\text{cl}}) \quad (4.41)$$

est invariante sous le renversement du temps:

$$t \rightarrow -t, \quad \mathbf{r}_{\text{cl}} \rightarrow \mathbf{r}_{\text{cl}}, \quad \frac{d\mathbf{r}_{\text{cl}}}{dt} \rightarrow -\frac{d\mathbf{r}_{\text{cl}}}{dt}, \quad \frac{d^2 \mathbf{r}_{\text{cl}}}{dt^2} \rightarrow \frac{d^2 \mathbf{r}_{\text{cl}}}{dt^2}. \quad (4.42)$$

En mécanique classique, le renversement du temps ne change pas les positions, les accélérations ou les forces conservatives mais renverse les vitesses des particules. Ici, en mécanique quantique, nous observons que le renversement du temps transforme la fonction d'onde en sa complexe conjuguée.

4.6 L'équation de continuité et la conservation de la probabilité

Au chapitre 2, nous avons montré que la conservation de l'énergie dans le champ électromagnétique se propageant dans le vide ($\mathbf{j} = 0$) s'exprime localement par l'équation

$$\partial_t u + \nabla \cdot \mathbf{S} = 0, \quad (4.43)$$

en termes de la densité d'énergie u (énergie par unité de volume) et du vecteur de Poynting \mathbf{S} (ou énergie par unité de temps et de surface). Une semblable équation de conservation locale de l'énergie a déjà été obtenue pour la vibration d'une corde de piano.

On peut se demander si l'équation de Schrödinger ne possèderait pas des grandeurs qui sont conservées localement comme l'énergie. On montrera plus loin que l'énergie est bien conservée localement et globalement par l'équation de Schrödinger. Mais un fait remarquable est que l'équation de Schrödinger préserve localement une grandeur supplémentaire dont la densité est donnée par le carré du module de la fonction d'onde

$$\boxed{\mathcal{P} = |\psi|^2 = \psi^* \psi} \quad (4.44)$$

En effet, on peut se demander comment cette densité \mathcal{P} évolue dans le temps selon l'équation de Schrödinger (4.23). Dans ce but, dérivons \mathcal{P} par rapport au temps et utilisons le fait que les dérivées par rapport au temps de la fonction d'onde et de sa complexe conjuguée obéissent à l'équation de Schrödinger (4.23) et à sa conjuguée:

$$\partial_t \psi = \frac{1}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V \psi \right), \quad (4.45)$$

$$\partial_t \psi^* = \frac{1}{i\hbar} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^* - V \psi^* \right). \quad (4.46)$$

On trouve ainsi que

$$\begin{aligned} \partial_t \mathcal{P} &= \psi \partial_t \psi^* + \psi^* \partial_t \psi \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\psi \nabla^2 \psi^* - \psi^* \nabla^2 \psi) - V \psi^* \psi + V \psi^* \psi \right] \\ &= \frac{\hbar}{2mi} [\nabla \cdot (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) - \nabla \psi \cdot \nabla \psi^* + \nabla \psi^* \cdot \nabla \psi]. \end{aligned} \quad (4.47)$$

Dans la deuxième ligne, on observe que les deux derniers termes avec le potentiel s'éliminent car le potentiel est réel: $V = V^*$. Dans la troisième ligne, on a utilisé la propriété que

$$f \nabla g = \nabla(fg) - g \nabla f, \quad (4.48)$$

pour le terme où $f = \psi$ et $g = \nabla \psi^*$ et pour l'autre terme où $f = \nabla \psi$ et $g = \psi^*$.

On obtient ainsi ce résultat remarquable que la dérivée par rapport au temps de la densité est égale à moins la divergence d'un champ de vecteur

$$\boxed{\partial_t \mathcal{P} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0} \quad (4.49)$$

avec

$$\boxed{\mathbf{J} = \frac{\hbar}{2mi}(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)} \quad (4.50)$$

Ce champ de vecteurs est une densité de courant ou plus simplement un courant associé à la densité (4.44). L'équation (4.49) est appelée **l'équation de continuité** et elle exprime la conservation locale d'une grandeur dont \mathcal{P} est la densité.

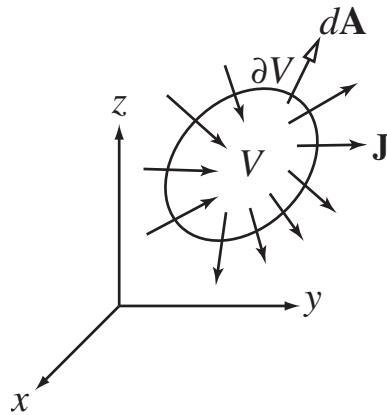


Fig. 4.2. Volume \mathcal{V} dans l'espace tridimensionnel et courant \mathbf{J} circulant à travers la surface $\partial\mathcal{V}$ du volume \mathcal{V} . $d\mathbf{A}$ est l'élément d'aire de la surface $\partial\mathcal{V}$.

La quantité de la grandeur en question qui est contenue dans un volume \mathcal{V} est définie par l'intégrale de la densité

$$P \equiv \int_{\mathcal{V}} \mathcal{P} d^3r. \quad (4.51)$$

Par le théorème de la divergence, la dérivée par rapport au temps de la quantité P s'exprime comme un flux de courant à travers la surface $\partial\mathcal{V}$ du volume \mathcal{V}

$$\frac{dP}{dt} = \int_{\mathcal{V}} \partial_t \mathcal{P} d^3r = - \int_{\mathcal{V}} \operatorname{div} \mathbf{J} d^3r \quad (4.52)$$

$$= - \int_{\partial\mathcal{V}} \mathbf{J} \cdot d\mathbf{A}. \quad (4.53)$$

$d\mathbf{A}$ est l'élément d'aire de la surface $\partial\mathcal{V}$ pointant vers l'extérieur du volume \mathcal{V} . Si le courant se dirige vers l'extérieur du volume en tous les points de la surface $\partial\mathcal{V}$, la dérivée $\frac{dP}{dt}$ est négative et la quantité P diminue. Réciproquement, si le

courant se dirige vers l'intérieur de \mathcal{V} en tous les points de $\partial\mathcal{V}$ et P augmente. En général, le courant peut se diriger vers l'intérieur sur une partie de la surface et vers l'extérieur sur l'autre partie.

On conclut que la diminution ou l'augmentation de la quantité P est entièrement due au courant à travers la surface. Il n'y a donc pas d'autre mécanisme de source ou de perte pour cette quantité P . Par conséquent, cette grandeur P est conservée globalement dans tout l'espace. En effet, cette conclusion se confirme par le raisonnement suivant. Si on suppose que le volume \mathcal{V} occupe tout l'espace et que le courant \mathbf{J} tend vers zéro à grande distance r plus vite que r^{-2} , alors on trouve que

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathbb{R}^3} \mathcal{P} d^3r = 0, \quad (4.54)$$

et donc que

$$\int_{\mathbb{R}^3} \mathcal{P} d^3r, \quad (4.55)$$

est une grandeur conservée globalement. On remarquera que la densité \mathcal{P} doit décroître à grande distance r plus vite que r^{-3} pour que l'intégrale (4.55) converge.

La question reste de savoir comment s'interprète la grandeur P dont la densité est donnée par le carré de la fonction d'onde. Cette grandeur ne peut être l'énergie car l'énergie doit s'annuler avec la vitesse ou l'impulsion de la particule. Or la densité (4.55) est indépendante de la longueur d'onde et aucun lien à l'énergie n'est donc possible. De toute façon, il existe une autre grandeur conservée que l'on peut identifier avec l'énergie (voir ci-dessous). On pourrait interpréter P comme un nombre de particules. Cependant l'expérience de Tonomura montre que les interférences se forment même lorsque les électrons arrivent successivement de sorte que la fonction d'onde ψ est une propriété qui s'applique à chaque particule. On en arrive à l'interprétation de P comme la probabilité de trouver la particule dans le volume \mathcal{V} .¹ Pour appliquer cette interprétation, il faut que la fonction d'onde soit normalisée, c'est à dire que

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi|^2 d^3r = 1, \quad (4.56)$$

qui exprime le fait que la particule se trouve nécessairement quelque part dans tout l'espace \mathbb{R}^3 . La probabilité de la trouver quelque part est donc égale à l'unité. On vérifie que la quantité (4.51) obéit bien aux conditions que doit satisfaire une probabilité:

¹Cette interprétation a été introduite par Max Born en 1926. Pour un historique, lire la référence [4.2].

- *non-négativité:* $0 \leq P(\mathcal{V}) = \int_{\mathcal{V}} |\psi|^2 d^3r \leq 1$, car la densité de probabilité $\mathcal{P} = |\psi|^2$ est toujours non-négative grâce à la propriété (4.29);

- *sous-additivité:* $P(\mathcal{V}_1 \cup \mathcal{V}_2) = P(\mathcal{V}_1) + P(\mathcal{V}_2)$ si $\mathcal{V}_1 \cap \mathcal{V}_2 = \emptyset$, car

$$\int_{\mathcal{V}_1 \cup \mathcal{V}_2} |\psi|^2 d^3r = \int_{\mathcal{V}_1} |\psi|^2 d^3r + \int_{\mathcal{V}_2} |\psi|^2 d^3r, \quad (4.57)$$

si les volumes \mathcal{V}_1 et \mathcal{V}_2 n'ont pas d'intersection;

- *normalisation:* $P(\mathbb{R}^3) = 1$.

Grâce à la conservation locale (4.49) de la densité (4.44), la probabilité est conservée à tout instant dans tout l'espace de sorte que la normalisation est maintenue au cours de l'évolution temporelle sous l'équation de Schrödinger. Cette conservation assure donc la consistance de l'interprétation de $P(\mathcal{V})$ comme une probabilité.

En résumé, nous avons établi l'interprétation suivante:

$P(\mathcal{V}) = \int_{\mathcal{V}} |\psi|^2 d^3r$ est la probabilité que la particule se trouve dans le volume \mathcal{V}
et
 $\mathcal{P} = |\psi|^2$ est la densité de probabilité que la particule se trouve au point où la fonction d'onde prend la valeur ψ .

Le vecteur \mathbf{J} donné par l'équation (4.50) est donc la *densité de courant de probabilité* ou plus simplement *le courant de probabilité*.

Si une fonction d'onde $\psi_{nn}(\mathbf{r}, t)$ n'est pas normalisée, on pourra toujours lui associer la fonction d'onde normalisée

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{\psi_{nn}(\mathbf{r}, t)}{\sqrt{\int |\psi_{nn}(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r}}. \quad (4.58)$$

Comme le facteur de normalisation ne varie pas dans l'espace, cette normalisation ne change pas les propriétés physiques associées à la fonction d'onde. Pour une fonction d'onde non-normalisée $\psi_{nn}(\mathbf{r}, t)$, la densité de probabilité de trouver une particule près du point \mathbf{r} au temps t est donnée par

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = \frac{|\psi_{nn}(\mathbf{r}, t)|^2}{\int |\psi_{nn}(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r} \geq 0. \quad (4.59)$$

Remarques:

1. La condition de normalisation impose que la fonction d'onde décroisse suffisamment vite à grande distance. Dans l'espace tridimensionnel rapporté à des coordonnées sphériques, la condition de normalisation s'exprime comme

$$\int |\psi|^2 r^2 dr d\cos\theta d\phi = 1. \quad (4.60)$$

Une condition pour que cette intégrale converge est que

$$\int_0^\infty r^2 |\psi|^2 dr < \infty, \quad (4.61)$$

ce qui impose que

$$|\psi| < \frac{C}{r^{3/2}} \quad \text{pour } r \rightarrow \infty \quad (4.62)$$

où C est une constante positive, c'est-à-dire que le module de la fonction d'onde doit décroître plus vite que $r^{-3/2}$ pour $r \rightarrow \infty$. En conséquence, la densité \mathcal{P} doit décroître plus vite que r^{-3} .

2. La condition de normalisation n'est pas satisfaite pour les ondes planes

$$\psi_{nn} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.63)$$

car la densité correspondante est constante dans tout l'espace. Dans ce cas, nous avons deux possibilités pour définir une probabilité associée à cette fonction d'onde. La première est de supposer que la particule est contenue dans une boîte \mathcal{V} de volume fini V et que la fonction d'onde normalisée est alors

$$\psi = \begin{cases} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{V^{1/2}} & \text{pour } \mathbf{r} \in \mathcal{V}, \\ 0 & \text{pour } \mathbf{r} \notin \mathcal{V}. \end{cases} \quad (4.64)$$

La deuxième possibilité est de définir non pas une probabilité mais une probabilité conditionnelle de trouver la particule dans la partie \mathcal{U} d'un volume quelconque \mathcal{V} étant donné que la particule se trouve dans le volume \mathcal{V} :

$$P(\mathcal{U}|\mathcal{V}) = \frac{\int_{\mathcal{U}} |\psi_{nn}|^2 d^3r}{\int_{\mathcal{V}} |\psi_{nn}|^2 d^3r}, \quad \text{pour } \mathcal{U} \subseteq \mathcal{V}. \quad (4.65)$$

La densité de probabilité conditionnelle que la particule soit à la position \mathbf{r} étant donné qu'elle se trouve dans le volume \mathcal{V} est donc donnée par

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}|\mathcal{V}) = \frac{|\psi_{nn}(\mathbf{r})|^2}{\int_{\mathcal{V}} |\psi_{nn}|^2 d^3r}, \quad \text{pour } \mathbf{r} \in \mathcal{V}. \quad (4.66)$$

3. Le courant de probabilité peut s'exprimer en termes du module et de la phase ϕ de la fonction d'onde. En effet, si la fonction d'onde s'écrit

$$\psi = |\psi| e^{i\phi}, \quad (4.67)$$

le calcul du courant à partir de la définition (4.50) montre que

$$\mathbf{J} = |\psi|^2 \frac{\hbar \nabla \phi}{m}. \quad (4.68)$$

Comme le courant est en général la densité multipliée par la vitesse locale d'un flot, on trouve que le gradient de la phase de la fonction d'onde est proportionnel à la vitesse locale du flot de probabilité:

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{J}}{\mathcal{P}} = \frac{\hbar \nabla \phi}{m}. \quad (4.69)$$

Dans le cas d'une onde plane, $\psi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, on trouve que cette vitesse du flot de probabilité est égale à la vitesse de la particule d'après la relation de de Broglie:

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{J}}{\mathcal{P}} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m} = \frac{\mathbf{p}}{m}. \quad (4.70)$$

La condition établie plus haut que le courant \mathbf{J} doive décroître plus vite que r^{-2} aux grandes distances $r \rightarrow \infty$ est une condition sur le comportement de la vitesse de la particule aux grandes distances. La vitesse est indépendante de la densité car la vitesse est déterminée par la phase de la fonction d'onde tandis que la densité est déterminée par son module. Si le module $|\psi|$ de la fonction d'onde ψ décroît comme $r^{-\frac{3}{2}-\epsilon}$ aux grandes distances (avec $\epsilon > 0$ pour que la fonction d'onde soit normalisable), alors on en conclut que la vitesse ne peut croître plus vite que $r^{1+2\epsilon}$ pour $r \rightarrow \infty$. Cette condition impose que le potentiel ne provoque pas une accélération trop rapide de la particule aux grandes distances. Cette condition est satisfaite pour les potentiels qui, à grande distance, tendent vers une constante ou même croissent linéairement comme pour une charge électrique en présence d'un champ électrique constant.

4.7 L'impulsion

L'interprétation statistique et la densité de probabilité (4.44) permettent de définir la moyenne statistique des grandeurs physiques et, en particulier, la **position moyenne**

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \mathbf{r} \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) d^3r \quad (4.71)$$

$$= \int_{\mathbb{R}^3} \mathbf{r} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r. \quad (4.72)$$

En conséquence, l'impulsion moyenne est donnée par le produit de la masse par la vitesse définie comme la dérivée par rapport au temps de la position moyenne

$$\langle \mathbf{p} \rangle = m \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle. \quad (4.73)$$

L'évolution temporelle sous l'équation de Schrödinger nous permet alors d'obtenir l'expression quantique pour chaque composante de l'impulsion. En effet, à l'aide

de (4.45), (4.46), on trouve que

$$\begin{aligned}
\langle p_j \rangle &= m \frac{d}{dt} \langle r_j \rangle \\
&= m \int d^3r r_j (\psi \partial_t \psi^* + \psi^* \partial_t \psi) \\
&= \frac{m}{i\hbar} \int d^3r r_j \left[\psi \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^* - V \psi^* \right) + \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V \psi \right) \right] \\
&= \frac{\hbar}{2i} \int d^3r r_j (\psi \nabla^2 \psi^* - \psi^* \nabla^2 \psi) \\
&= \frac{\hbar}{2i} \int d^3r r_j [\nabla \cdot (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) - \nabla \psi \cdot \nabla \psi^* + \nabla \psi^* \cdot \nabla \psi] \\
&= \frac{\hbar}{2i} \int d^3r r_j \nabla \cdot (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) \\
&= \frac{\hbar}{2i} \int d^3r \{ \nabla \cdot [r_j (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)] - (\nabla r_j) \cdot (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) \}.
\end{aligned} \tag{4.74}$$

A la troisième ligne, les termes avec le potentiel s'éliminent car le potentiel est réel. A la cinquième ligne, on a utilisé la propriété (4.48). Pour obtenir la septième ligne, on utilise encore une fois la propriété (4.48). Par le théorème de la divergence, le premier terme se transforme en une intégrale de surface à l'infini. Si on suppose ici que la densité de courant décroît plus vite que r^{-3} pour $r \rightarrow \infty$, l'intégrale de surface sur un volume de rayon R s'annule pour $R \rightarrow \infty$. Comme

$$\nabla r_j = \mathbf{e}_j, \tag{4.75}$$

où \mathbf{e}_j est un vecteur unité dans la direction de l'axe j , nous trouvons que

$$\begin{aligned}
\langle p_j \rangle &= \frac{\hbar}{2i} \int d^3r \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial r_j} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial r_j} \right) \\
&= \frac{\hbar}{2i} \int d^3r \left(2\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial r_j} - \frac{\partial}{\partial r_j} |\psi|^2 \right) \\
&= \frac{\hbar}{i} \int d^3r \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial r_j},
\end{aligned} \tag{4.76}$$

où une intégration par partie a permis de transformer le deuxième terme en le premier terme de la première ligne car

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dr_j \frac{\partial}{\partial r_j} |\psi|^2 = |\psi|_{r_j=+\infty}^2 - |\psi|_{r_j=-\infty}^2 = 0. \tag{4.77}$$

On obtient ainsi le résultat que l'impulsion moyenne est donnée par

$$\boxed{\langle \mathbf{p} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \psi^*(\mathbf{r}) (-i\hbar\nabla) \psi(\mathbf{r}) d^3r} \quad (4.78)$$

Remarque: L'impulsion moyenne (4.78) peut aussi se définir à partir de la vitesse locale $\mathbf{v} = \mathbf{J}/\mathcal{P}$ du flot de probabilité comme

$$\langle \mathbf{p} \rangle = m \int \mathcal{P} \mathbf{v} d^3r = m \int \mathbf{J} d^3r \quad (4.79)$$

en considérant la vitesse moyenne $\langle \mathbf{v} \rangle = \int \mathcal{P} \mathbf{v} d^3r$. On peut en conclure que le courant de probabilité \mathbf{J} multiplié par la masse définit une densité locale d'impulsion.

4.8 Transformée de Fourier

Pour approfondir la notion d'impulsion moyenne, considérons la transformée de Fourier de la fonction d'onde

$$\tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \int \psi(\mathbf{r}) \frac{\exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar)}{(2\pi\hbar)^{3/2}} d^3r, \quad (4.80)$$

et la transformée de Fourier inverse qui restaure la fonction d'onde originale

$$\psi(\mathbf{r}) = \int \tilde{\psi}(\mathbf{p}) \frac{\exp(+i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar)}{(2\pi\hbar)^{3/2}} d^3p. \quad (4.81)$$

La transformée de Fourier $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$ est une fonction d'une variable \mathbf{p} qui a les unités physiques d'une impulsion.

Remarque: On démontre que l'on retrouve bien la fonction d'onde originale après (4.81) en utilisant la propriété que

$$\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \exp[i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')/\hbar] = \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (4.82)$$

où $\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(x - x')\delta(y - y')\delta(z - z')$ est la distribution de Dirac tridimensionnelle qui est telle que

$$\int f(\mathbf{r}') \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3r' = f(\mathbf{r}), \quad (4.83)$$

pour toute fonction $f(\mathbf{r})$ infiniment différentiable à support compact.

La formule (4.82) se factorise en une formule semblable pour chaque composante. La formule pour chacune des composantes se démontre comme suit:

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{ip(x-x')/\hbar} &= \int \frac{dk}{2\pi} e^{ik(x-x')} \\
 &= \lim_{K \rightarrow \infty} \int_{-K}^{+K} \frac{dk}{2\pi} e^{ik(x-x')} \\
 &= \lim_{K \rightarrow \infty} \left[\frac{e^{ik(x-x')}}{2\pi i(x-x')} \right]_{-K}^{+K} \\
 &= \lim_{K \rightarrow \infty} \frac{\sin K(x-x')}{\pi(x-x')}. \tag{4.84}
 \end{aligned}$$

La fonction sous la limite est centrée sur $x = x'$ où elle atteint son maximum K/π et son intégrale vaut l'unité. Si nous intégrons cette fonction en produit avec une fonction quelconque $f(x)$ et que nous prenons la limite, nous trouvons

$$\begin{aligned}
 \lim_{K \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' f(x') \frac{\sin K(x-x')}{\pi(x-x')} &= \lim_{K \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi f\left(x - \frac{\xi}{K}\right) \frac{\sin \xi}{\pi \xi} \\
 &= f(x) \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \frac{\sin \xi}{\pi \xi}}_{=1} = f(x), \tag{4.85}
 \end{aligned}$$

où l'on a effectué le changement de variable $\xi = K(x-x')$. Ce résultat nous montre donc que la limite (4.84) définit une distribution de Dirac

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{ip(x-x')/\hbar} = \delta(x-x'). \tag{4.86}$$

La distribution delta de Dirac peut être vue comme la généralisation sur le continu des nombres réels, du tenseur delta de Kronecker δ_{jk} défini sur un ensemble discret d'indices j et k prenant des valeurs entières.

Le théorème de Parseval-Plancherel nous montre que la normalisation est préservée par la transformée de Fourier

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3r = \int_{\mathbb{R}^3} |\tilde{\psi}(\mathbf{p})|^2 d^3p. \tag{4.87}$$

Grâce à la transformée de Fourier, on peut réécrire l'impulsion moyenne en termes de la nouvelle fonction d'onde $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$ comme suit:

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{p} \rangle &= \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}) (-i\hbar\nabla)\psi(\mathbf{r}) \\
 &= \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}) \int d^3p \tilde{\psi}(\mathbf{p}) \mathbf{p} \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \\
 &= \int d^3p \mathbf{p} \tilde{\psi}(\mathbf{p}) \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}) \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}, \tag{4.88}
 \end{aligned}$$

où

$$\int d^3r \psi^*(\mathbf{r}) \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} = \tilde{\psi}^*(\mathbf{p}), \quad (4.89)$$

et donc

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int \mathbf{p} |\tilde{\psi}(\mathbf{p})|^2 d^3p. \quad (4.90)$$

Cette équation pour la valeur moyenne de l'impulsion est tout à fait semblable à l'équation (4.72) pour la valeur moyenne de la position. Cette comparaison ainsi que la formule de Parseval-Plancherel (4.87) suggère l'interprétation suivante: $|\tilde{\psi}(\mathbf{p})|^2$ est la densité de probabilité de trouver la particule avec une impulsion \mathbf{p} .

On en conclut que la transformée de Fourier permet de donner le contenu impulsional d'une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ en la transformant en une nouvelle fonction d'onde $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$ définie sur l'espace des impulsions possibles pour la particule.

Ce parallélisme peut se poursuivre en calculant la valeur moyenne de la position en termes de la fonction d'onde en impulsion $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$. Par un calcul analogue au précédent, on trouve que

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int \tilde{\psi}^*(\mathbf{p}) i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \tilde{\psi}(\mathbf{p}) d^3p, \quad (4.91)$$

ce qui montre que la position est donnée par la dérivée de la transformée de Fourier $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$ vis-à-vis de l'impulsion, en analogie avec la relation (4.78) pour l'impulsion donnée à partir de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$.

4.9 Les énergies

Grâce aux résultats obtenus ci-dessus il nous est possible de proposer des définitions pour les énergies associées à un système quantique.

La valeur moyenne de l'énergie potentielle se définit en analogie avec la position moyenne (4.72):

$$\langle V \rangle = \int V(\mathbf{r}) |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3r. \quad (4.92)$$

D'autre part, la valeur moyenne de l'énergie cinétique de la particule peut se définir comme

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \int \frac{p^2}{2m} |\tilde{\psi}(\mathbf{p})|^2 d^3p \quad (4.93)$$

car $|\tilde{\psi}(\mathbf{p})|^2$ donne la densité de probabilité que la particule ait l'impulsion \mathbf{p} .

Par transformée de Fourier, on peut exprimer cette énergie cinétique moyenne en termes de la fonction d'onde originale $\psi(\mathbf{r})$ comme suit

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}) \int d^3p \frac{p^2}{2m} \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \tilde{\psi}(\mathbf{p}), \quad (4.94)$$

où

$$\frac{p^2}{2m} \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}, \quad (4.95)$$

de sorte que l'énergie cinétique moyenne est

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi(\mathbf{r}). \quad (4.96)$$

En combinant les équations (4.92) et (4.96), l'énergie totale moyenne est donnée par

$$\langle E \rangle = \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle + \langle V \rangle = \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi(\mathbf{r}). \quad (4.97)$$

Dans ce résultat, nous voyons réapparaître une partie de l'équation de Schrödinger. Nous avons ainsi introduit un opérateur qui est appelé *l'opérateur hamiltonien*

$$\hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V. \quad (4.98)$$

Il s'agit d'un objet mathématique qui transforme la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ en une nouvelle fonction d'onde $(\hat{H}\psi)(\mathbf{r})$.

Grâce à l'opérateur hamiltonien, nous pouvons réécrire l'équation de Schrödinger (4.23) sous la forme plus compacte

$$i\hbar \partial_t \psi = \hat{H} \psi. \quad (4.99)$$

Remarque: La valeur moyenne de l'énergie totale peut se réécrire sous la forme

$$\langle E \rangle = \int u d^3r \quad (4.100)$$

où

$$u = \frac{\hbar^2}{2m} \|\nabla \psi\|^2 + V |\psi|^2 \quad (4.101)$$

est une densité locale d'énergie. Si le potentiel est indépendant du temps, cette densité d'énergie obéit à l'équation de conservation locale de l'énergie

$$\partial_t u + \nabla \cdot \mathbf{S} = 0, \quad (4.102)$$

où \mathbf{S} est une densité de courant d'énergie donnée par

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2mi} [(\hat{H}\psi^*) \nabla \psi - (\hat{H}\psi) \nabla \psi^*]. \quad (4.103)$$

Le vecteur (4.103) est à l'équation de Schrödinger ce que le vecteur de Poynting est aux équations de Maxwell (voir la table 4.2).

4.10 Opérateurs linéaires hermitiens

La comparaison entre les résultats ci-dessus nous montre que chaque valeur moyenne est donnée en termes d'un opérateur \hat{A} associé à la grandeur physique A par

$$\langle A \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \psi^* \hat{A} \psi \, d^3r, \quad \text{si } \int_{\mathbb{R}^3} |\psi|^2 \, d^3r = 1. \quad (4.104)$$

Remarque: Si la fonction d'onde ψ_{nn} est non-normalisée, la valeur moyenne est définie par

$$\langle A \rangle = \frac{\int \psi_{nn}^* \hat{A} \psi_{nn} \, d^3r}{\int |\psi_{nn}|^2 \, d^3r}. \quad (4.105)$$

Pour la composante d'indice j de la position, l'opérateur \hat{A} est un opérateur de multiplication de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ par la composante r_j . Par contre, pour la composante d'indice j de l'impulsion, l'opérateur \hat{A} est un opérateur de dérivation partielle de $\psi(\mathbf{r})$ par rapport à r_j multiplié par la constante $(-i\hbar)$. Pour l'énergie totale, l'opérateur \hat{A} est donné par l'opérateur hamiltonien \hat{H} .

La transformée de Fourier change la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ en une nouvelle fonction d'onde $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$. Pour ces nouvelles fonctions d'onde en impulsion, les valeurs moyennes sont données par une expression tout à fait analogue à (4.104) mais avec un autre jeu d'opérateurs \hat{A} . Dans ce cas on parlera de la **représentation d'impulsion** alors que l'on parle de la **représentation de position** lorsque l'on travaille avec la fonction d'onde originale $\psi(\mathbf{r})$. La table 4.3 nous donne les opérateurs associés à différentes grandeurs physiques.

Table 4.3. Opérateurs associés à différentes grandeurs physiques.

∇ est l'opérateur gradient et $\Delta = \nabla^2$ est l'opérateur Laplacien.

grandeur physique		opérateur en représentation de position	opérateur en représentation d'impulsion
position	$\hat{\mathbf{r}}$	\mathbf{r}	$i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}$
impulsion	$\hat{\mathbf{p}}$	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = -i\hbar \nabla$	\mathbf{p}
énergie potentielle	\hat{V}	$V(\mathbf{r})$	$V(i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}})$
énergie cinétique	\hat{K}	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$	$\frac{\mathbf{p}^2}{2m}$
énergie totale	\hat{H}	$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r})$	$\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}})$
moment cinétique	$\hat{\mathbf{L}}$	$-i\hbar \mathbf{r} \times \nabla$	$-i\hbar \mathbf{p} \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}$

Une première observation est que les opérateurs s'additionnent et se multiplient entre eux comme les grandeurs physiques correspondantes. Ainsi, il est très facile de retrouver l'opérateur hamiltonien de l'énergie totale si l'on connaît l'opérateur d'impulsion

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla. \quad (4.106)$$

En effet, comme l'énergie totale est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle et que l'énergie cinétique est égale au carré de l'impulsion divisé par deux fois la masse de la particule, nous trouvons que

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V} = \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla)^2 + V(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (4.107)$$

car $(-i)^2 = -1$ et le carré de l'opérateur gradient est l'opérateur de Laplace ou opérateur laplacien

$$\nabla^2 = \left(\mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \Delta. \quad (4.108)$$

Chaque terme de l'opérateur hamiltonien (4.107) a bien les dimensions physiques d'une énergie car l'opérateur d'impulsion a les dimensions d'une impulsion du fait que la constante de Planck a les unités d'une position multipliée par une impulsion.

De même, l'opérateur de moment cinétique se retrouve en partant de l'expression classique et en remplaçant chaque grandeur physique par l'opérateur correspondant, ce qui donne

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = \mathbf{r} \times (-i\hbar\nabla) = -i\hbar\mathbf{r} \times \nabla \quad (4.109)$$

en représentation de position et

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = -\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{r}} = -\mathbf{p} \times \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right) = -i\hbar \mathbf{p} \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \quad (4.110)$$

en représentation d'impulsion.

Remarque: Pour rappel, le produit vectoriel de deux vecteurs \mathbf{A} et \mathbf{B} est défini par le déterminant

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = \begin{vmatrix} \mathbf{e}_x & \mathbf{e}_y & \mathbf{e}_z \\ A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \end{vmatrix} \quad (4.111)$$

Une propriété remarquable de tous ces opérateurs est qu'il s'agit d'opérateurs linéaires:

Un opérateur \hat{A} est linéairessi

$$\hat{A} \sum_i c_i \psi_i = \sum_i c_i \hat{A} \psi_i \quad (4.112)$$

Un opérateur linéaire préserve le principe de superposition linéaire car il transforme une combinaison linéaire de fonctions ψ_i en la combinaison linéaire des fonctions transformées $\hat{A}\psi_i$.

Par ailleurs, nous nous attendons à ce que la valeur moyenne d'une grandeur physique soit donnée par un nombre réel comme c'est le cas pour la position, l'impulsion, les énergies ou le moment cinétique. Par conséquent, il faut imposer aux opérateurs \hat{A} la condition que

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle^* \quad (4.113)$$

quelle que soit la fonction d'onde, c-à-d pour toute combinaison linéaire $\psi = \sum_i c_i \psi_i$.

Cette condition a pour conséquence que l'opérateur \hat{A} a la propriété d'hermiticité:

Un opérateur \hat{A} est hermitienssi

$$\int \psi_j^* (\hat{A} \psi_k) d^3r = \int (\hat{A} \psi_j)^* \psi_k d^3r \quad (4.114)$$

En effet, pour une fonction d'onde donnée par une combinaison linéaire

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i, \quad (4.115)$$

la valeur moyenne $\langle A \rangle$ s'écrit

$$\langle A \rangle = \sum_{jk} c_j^* A_{jk} c_k, \quad (4.116)$$

où

$$A_{jk} = \int \psi_j^* (\hat{A} \psi_k) d^3r. \quad (4.117)$$

Tous les éléments A_{jk} forment une matrice \mathbf{A} . D'autre part, le complexe conjugué de la valeur moyenne s'écrit

$$\langle A \rangle^* = \sum_{jk} c_j A_{jk}^* c_k^*. \quad (4.118)$$

La condition de réalité (4.113) devient donc

$$\langle A \rangle = \sum_{jk} c_j^* A_{jk} c_k = \sum_{jk} c_j A_{jk}^* c_k^* = \langle A \rangle^*. \quad (4.119)$$

Si on suppose que $c_l = 1$ et $c_j = 0$ pour tout $j \neq l$, l'égalité (4.119) devient

$$A_{ll} = A_{ll}^*. \quad (4.120)$$

Si on suppose que $c_l \neq 0$, $c_m \neq 0$ et $c_j = 0$ pour tout $j \neq l, m$, l'équation (4.119) devient

$$\begin{aligned} & A_{ll} |c_l|^2 + c_l^* A_{lm} c_m + c_m^* A_{ml} c_l + A_{mm} |c_m|^2 \\ &= A_{ll}^* |c_l|^2 + c_l A_{lm}^* c_m^* + c_m A_{ml}^* c_l^* + A_{mm}^* |c_m|^2. \end{aligned} \quad (4.121)$$

Avec le résultat (4.120), on trouve que

$$c_l^* X_{lm} c_m = c_l X_{lm}^* c_m^*, \quad \forall c_l, c_m, \quad (4.122)$$

où $X_{lm} = A_{lm} - A_{ml}^*$. Cette dernière égalité donne $X_{lm} = X_{lm}^*$ pour $c_l = c_m = 1$ et $X_{lm} = -X_{lm}^*$ pour $c_l = 1$ et $c_m = i$, ce qui implique que $X_{lm} = 0$ et donc que

$$A_{lm} = A_{ml}^*. \quad (4.123)$$

Nous en déduisons donc que la matrice \mathbf{A} est hermitienne (ou auto-adjointe)

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}^\dagger \quad (4.124)$$

Nous rappelons ici que l'adjointe d'une matrice est définie comme la matrice transposée et complexe conjuguée:

$$\mathbf{A}^\dagger \equiv \mathbf{A}^{T*} \quad (4.125)$$

La propriété (4.124) implique que l'opérateur \hat{A} est hermitien

$$\text{hermitié : } \hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad (4.126)$$

Nous pouvons vérifier cette propriété directement pour l'opérateur de position et d'énergie potentielle. En effet, ces opérateurs multiplient simplement la fonction d'onde par une fonction réelle, de sorte que

$$\int \psi_j^* \mathbf{r} \psi_k d^3r = \int (\mathbf{r}\psi_j)^* \psi_k d^3r \quad (4.127)$$

et

$$\int \psi_j^* V \psi_k d^3r = \int (V\psi_j)^* \psi_k d^3r. \quad (4.128)$$

Le caractère hermitien de l'opérateur d'impulsion se démontre par une intégration par partie et en supposant que les fonctions d'onde sont intégrables (on dit

aussi qu'elles sont de carré sommable). Par exemple pour la composante x de l'impulsion, nous avons

$$\begin{aligned} \int \psi_j^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi_k \right) d^3r &= \int \left[\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) (\psi_j^* \psi_k) - \psi_k \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi_j^* \right) \right] d^3r \\ &= -i\hbar \int dy dz [(\psi_j^* \psi_k)_{x=+\infty} - (\psi_j^* \psi_k)_{x=-\infty}] \\ &\quad + \int \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi_j^* \right) \psi_k d^3r \\ &= \int \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi_j \right)^* \psi_k d^3r , \end{aligned} \quad (4.129)$$

car ψ_j et ψ_k tendent vers zéro plus vite que $r^{-3/2}$ à grande distance $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \rightarrow \infty$. Nous avons ainsi démontré que l'opérateur d'impulsion $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ est hermitien car

$$\int \psi_j^* (\hat{p}_x \psi_k) d^3r = \int (\hat{p}_x \psi_j)^* \psi_k d^3r , \quad (4.130)$$

sur les fonctions de carré sommable. C. Q. F. D.

En conclusion, les opérateurs que la mécanique quantique associe aux grandeurs physiques sont des opérateurs linéaires et hermitiens.

4.11 L'évolution temporelle en mécanique quantique

En mécanique quantique, l'état d'une particule est représenté par une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ qui évolue dans le temps en obéissant à l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \partial_t \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(\mathbf{r}, t) \psi = \hat{H}(t) \psi . \quad (4.131)$$

où, en toute généralité, on peut supposer que l'énergie potentielle dépend du temps comme pour un électron soumis au potentiel coulombien statique du noyau d'un atome et au potentiel oscillant d'une onde électromagnétique incidente sur l'atome. Dans ce cas, l'opérateur hamiltonien dépend du temps de manière périodique, la période étant celle de l'onde électromagnétique.

L'équation de Schrödinger joue en mécanique quantique le même rôle que l'équation de Newton en mécanique classique. En mécanique classique, la trajectoire de la particule au temps t est obtenue en intégrant l'équation de Newton

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_{\text{cl}}}{dt^2} = \mathbf{F}(\mathbf{r}_{\text{cl}}, t) = -\nabla V(\mathbf{r}_{\text{cl}}, t) \quad (4.132)$$

à partir de la position initiale \mathbf{r}_0 et de la vitesse initiale \mathbf{v}_0 au temps initial t_0 .

De manière tout à fait analogue, en mécanique quantique, la fonction d'onde au temps t est obtenue en intégrant l'équation de Schrödinger (4.131) à partir de la fonction d'onde initiale $\psi_0(\mathbf{r})$. Il suffit de connaître la fonction d'onde initiale car l'équation de Schrödinger est une équation aux dérivées partielles qui est du premier ordre en le temps.

Si on intègre les deux membres de l'équation (4.131) par rapport au temps, on trouve

$$\psi(t) = \psi(t_0) + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t_1) \psi(t_1) dt_1 , \quad (4.133)$$

où la fonction d'onde au temps courant se retrouve dans les deux membres ce qui n'est pas plus utile que (4.131) elle-même. Cependant nous pouvons remplacer la fonction d'onde à droite $\psi(t_1)$ par l'expression donnée par l'équation (4.133) elle-même et ainsi de suite chaque fois que $\psi(t)$ apparaît à droite. Par cette méthode, on obtient une série infinie qui donne en principe la fonction d'onde $\psi(t)$ explicitement en termes de sa condition initiale $\psi(t_0)$ et de l'opérateur hamiltonien qui règle l'évolution temporelle du système

$$\begin{aligned} \psi(t) &= \psi(t_0) + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) \psi(t_0) + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \psi(t_0) \dots \\ &\quad + \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \dots \hat{H}(t_n) \psi(t_0) + \dots \\ &\equiv \hat{U}(t, t_0) \psi(t_0) . \end{aligned} \quad (4.134)$$

Cette série, appelée la série de Dyson définit un opérateur linéaire $\hat{U}(t, t_0)$ qui donne directement la fonction d'onde au temps t courant à partir de la condition initiale $\psi(t_0)$. La linéarité de l'équation de Schrödinger implique qu'une combinaison linéaire de conditions initiales $\psi_j(t_0)$ évolue en la combinaison linéaire des fonctions d'onde évoluées $\psi_j(t)$

$$\hat{U}(t, t_0) \sum_j c_j \psi_j(t_0) = \sum_j c_j \hat{U}(t, t_0) \psi_j(t_0) = \sum_j c_j \psi_j(t) . \quad (4.135)$$

La linéarité de l'équation de Schrödinger préserve donc le principe de superposition linéaire au cours de l'évolution temporelle. L'opérateur $\hat{U}(t, t_0)$ donné par la série de Dyson est appelé **l'opérateur d'évolution**.

Dans le cas particulier où l'opérateur hamiltonien est indépendant du temps, la série de Dyson peut se calculer et l'opérateur d'évolution prend une forme plus explicite. En effet, les intégrales multiples se calculent selon

$$\int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n = \frac{1}{n!} (t - t_0)^n , \quad (4.136)$$

de sorte que

$$\hat{U}(t, t_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{(t - t_0)^n}{(i\hbar)^n} \hat{H}^n = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0) \right] . \quad (4.137)$$

On montre ainsi que l'opérateur d'évolution est donné par l'exponentielle imaginaire de l'opérateur hamiltonien multiplié par moins l'intervalle de temps écoulé et divisé par la constante de Planck. Pour les systèmes indépendants du temps, nous avons donc

$$\psi(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \psi(0). \quad (4.138)$$

En résumé, l'évolution temporelle d'un système quantique est entièrement déterminé par la connaissance de l'opérateur hamiltonien, c'est-à-dire de l'opérateur d'énergie. Chaque système quantique se définit donc par son "hamiltonien" que ce soit en physique atomique, en physique nucléaire ou en physique de l'état solide ou partout ailleurs dans le monde quantique.

4.12 États stationnaires

Supposons que l'énergie potentielle du système soit indépendante du temps:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = 0. \quad (4.139)$$

Dans ce cas, on s'attend à ce que la particule puisse se trouver dans un état où son énergie totale est fixée à une certaine valeur E bien définie.

L'équation de Schrödinger

$$i \hbar \partial_t \psi = \hat{H} \psi \quad (4.140)$$

où \hat{H} est ici indépendant du temps, doit permettre de déterminer la forme de la fonction d'onde d'un tel état. D'après l'hypothèse de Planck, l'énergie est associée à la fréquence $\nu = E/h$. On doit donc s'attendre à ce que les états d'énergie totale E sont donnés par une fonction d'onde qui oscille avec la pulsation $\omega = E/\hbar$

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) \phi(\mathbf{r}) \quad (4.141)$$

où $\phi(\mathbf{r})$ est une fonction d'onde indépendante du temps que l'on suppose normalisée selon $\int |\phi|^2 d^3r = 1$. Si on introduit la fonction d'onde (4.141) dans l'équation de Schrödinger (4.140), on obtient $i\hbar\partial_t\psi = E\psi$, et donc

$$\hat{H} \phi = E \phi, \quad (4.142)$$

ce qui implique que l'énergie E est une **valeur propre** de l'opérateur hamiltonien \hat{H} et que ϕ est la **fonction propre** correspondante.

Une autre manière d'obtenir ces résultats est de remarquer que l'équation de Schrödinger (4.140) se sépare entre le temps et les positions si le potentiel V est indépendant du temps. Dans ce cas, la fonction d'onde se factorise comme

$$\psi(\mathbf{r}, t) = T(t) \phi(\mathbf{r}). \quad (4.143)$$

Si on divise l'équation de Schrödinger (4.140) par la solution factorisée (4.143), on trouve

$$\frac{i\hbar \partial_t T}{T} = \frac{\hat{H}\phi}{\phi}, \quad (4.144)$$

dont les deux membres doivent être égaux à une constante de séparation E car le membre de gauche ne dépend pas des positions alors que le membre de droite ne dépend pas du temps. La solution de $i\hbar\partial_t T = ET$ est donnée par $T = \exp(-iEt/\hbar)$ tandis que $\phi(\mathbf{r})$ apparaît comme la solution du problème aux valeurs propres (4.142).

La densité de probabilité des états (4.141) est constante dans le temps

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = |\phi(\mathbf{r})|^2, \quad (4.145)$$

car le module d'une exponentielle imaginaire est toujours égal à l'unité: $|\exp(-iEt/\hbar)| = 1$. De même, les valeurs moyennes d'opérateurs \hat{A} indépendants du temps sont aussi constantes dans le temps car

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{A}\psi(\mathbf{r}, t) d^3r = \int \phi^*(\mathbf{r}) \hat{A}\phi(\mathbf{r}) d^3r. \quad (4.146)$$

Pour cette raison, les états (4.141) sont appelés les **états stationnaires**.

Les états stationnaires d'un système quantique (indépendant du temps) sont donc obtenus en résolvant le *problème aux valeurs propres de l'opérateur hamiltonien du système*.

4.13 Théorème d'Ehrenfest

On peut se demander dans quelle mesure l'évolution temporelle d'un système quantique se compare à celle prédictive par la mécanique classique.

Nous savons déjà d'après (4.73) que l'impulsion moyenne est donnée par la masse multipliée par la dérivée par rapport au temps de la position moyenne, ce qui est précisément la relation classique entre l'impulsion et la vitesse si on identifie les valeurs moyennes définies en mécanique quantique aux grandeurs classiques:

$$\begin{cases} \langle \mathbf{r} \rangle \rightarrow \mathbf{r}_{\text{cl}}, \\ \langle \mathbf{p} \rangle \rightarrow \mathbf{p}_{\text{cl}}. \end{cases} \quad (4.147)$$

Or, l'équation de Newton (4.132) du mouvement classique est équivalente aux équations:

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{r}_{\text{cl}}}{dt} = \frac{\mathbf{p}_{\text{cl}}}{m}, \\ \frac{d\mathbf{p}_{\text{cl}}}{dt} = -\nabla V(\mathbf{r}_{\text{cl}}) = \mathbf{F}(\mathbf{r}_{\text{cl}}), \end{cases} \quad (4.148)$$

où $\mathbf{F} = -\nabla V$ est la force qui s'exerce sur la particule située à la position \mathbf{r}_{cl} .

Pour comparer avec la mécanique quantique, il nous faut donc calculer la dérivée par rapport au temps de l'impulsion moyenne. En utilisant l'équation de Schrödinger (4.45) et son équation adjointe (4.46), nous obtenons

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \langle \mathbf{p} \rangle &= \frac{d}{dt} \int \psi^* (-i\hbar \nabla \psi) d^3r \\
 &= \int [\partial_t \psi^* (-i\hbar \nabla \psi) + \psi^* (-i\hbar \nabla) \partial_t \psi] d^3r \\
 &= \int \left[\left(-\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi^* \right) (-i\hbar \nabla \psi) + \psi^* (-i\hbar \nabla) \left(\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi \right) \right] d^3r \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int [(\nabla^2 \psi^*) (\nabla \psi) - \psi^* (\nabla \nabla^2 \psi)] d^3r \\
 &\quad + \int [V \psi^* (\nabla \psi) - \psi^* \nabla (V \psi)] d^3r \\
 &= \int [V \psi^* (\nabla \psi) - \psi^* (\nabla V) \psi - \psi^* V (\nabla \psi)] d^3r \\
 &= - \int \nabla V |\psi|^2 d^3r . \tag{4.149}
 \end{aligned}$$

A la quatrième ligne, deux intégrations par partie montrent que le terme en $\hbar^2/2m$ s'annule car

$$\begin{aligned}
 \int (\nabla^2 \psi^*) (\nabla \psi) d^3r &= \int \underbrace{[\nabla \cdot (\nabla \psi^* \nabla \psi) - (\nabla \psi^* \cdot \nabla) (\nabla \psi)]}_{\rightarrow 0} d^3r \\
 &= - \int \left\{ \underbrace{\nabla \cdot [\psi^* \nabla (\nabla \psi)]}_{\rightarrow 0} - \psi^* \nabla^2 (\nabla \psi) \right\} d^3r \\
 &= + \int \psi^* (\nabla \nabla^2 \psi) d^3r \tag{4.150}
 \end{aligned}$$

On trouve donc que l'équation de Schrödinger a pour conséquence le **théorème d'Ehrenfest**:

$$\begin{cases} \frac{d\langle \mathbf{r} \rangle}{dt} = \frac{\langle \mathbf{p} \rangle}{m}, \\ \frac{d\langle \mathbf{p} \rangle}{dt} = \langle -\nabla V(\mathbf{r}) \rangle = \langle \mathbf{F}(\mathbf{r}) \rangle, \end{cases} \tag{4.151}$$

c'est-à-dire que la dérivée par rapport au temps de l'impulsion moyenne est donnée par la moyenne de la force et non par la force évaluée à la position moyenne. A cause de cette différence, la mécanique quantique n'est pas équivalente en général à la mécanique classique. L'équation quantique qui remplace l'équation de Newton est donnée par

$$m \frac{d^2 \langle \mathbf{r} \rangle}{dt^2} = \langle \mathbf{F}(\mathbf{r}) \rangle \tag{4.152}$$

La position moyenne $\langle \mathbf{r} \rangle$ ne suivra donc pas la trajectoire classique \mathbf{r}_{cl} car $\langle \mathbf{F}(\mathbf{r}) \rangle \neq \mathbf{F}(\langle \mathbf{r} \rangle)$. La différence entre les trajectoires quantique et classique peut s'évaluer en développant en série de Taylor la force $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ autour de la position moyenne $\langle \mathbf{r} \rangle$. Si nous posons

$$\Delta \mathbf{r} \equiv \mathbf{r} - \langle \mathbf{r} \rangle \quad (4.153)$$

nous trouvons

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \mathbf{F}(\langle \mathbf{r} \rangle) + \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{r}}(\langle \mathbf{r} \rangle) \cdot \Delta \mathbf{r} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathbf{F}}{\partial \mathbf{r}^2}(\langle \mathbf{r} \rangle) : \Delta \mathbf{r}^2 + \dots \quad (4.154)$$

où $\frac{\partial^2 \mathbf{F}}{\partial \mathbf{r}^2}(\langle \mathbf{r} \rangle) : \Delta \mathbf{r}^2 = \sum_{j,k=x,y,z} \frac{\partial^2 \mathbf{F}}{\partial r_j \partial r_k} \Delta r_j \Delta r_k$. Par conséquent, la valeur moyenne de la force est donnée par

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{r}) \rangle = \mathbf{F}(\langle \mathbf{r} \rangle) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathbf{F}}{\partial \mathbf{r}^2}(\langle \mathbf{r} \rangle) : (\langle \mathbf{r}^2 \rangle - \langle \mathbf{r} \rangle^2) + \dots \quad (4.155)$$

car

$$\begin{aligned} \langle 1 \rangle &= 1, \\ \langle \Delta \mathbf{r} \rangle &= 0, \\ \langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle &= \langle \mathbf{r}^2 \rangle - \langle \mathbf{r} \rangle^2. \end{aligned} \quad (4.156)$$

La dernière ligne définit le tenseur des variances des positions qui mesurent l'incertitude sur la position.

L'équation (4.152) devient alors

$$m \frac{d^2 \langle \mathbf{r} \rangle}{dt^2} = \mathbf{F}(\langle \mathbf{r} \rangle) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathbf{F}}{\partial \mathbf{r}^2}(\langle \mathbf{r} \rangle) : \langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle + \dots \quad (4.157)$$

Si le membre de droite ne contenait que le premier terme la position moyenne $\langle \mathbf{r} \rangle$ suivrait exactement la trajectoire classique \mathbf{r}_{cl} . La différence entre les deux s'évalue donc par les corrections qui suivent le premier terme. Ces corrections sont négligeables si elles sont plus petites que le premier terme. Nous obtenons ainsi les conditions

$$\left| \sum_{j,k=x,y,z} \frac{\partial^2 F_i(\mathbf{r})}{\partial r_j \partial r_k} \langle \Delta r_j \Delta r_k \rangle \right| \ll |F_i(\mathbf{r})| \quad (4.158)$$

sous lesquelles la position moyenne suit la trajectoire classique en bonne approximation. Ces conditions sont satisfaites si les largeurs $\sqrt{\langle \Delta r_j^2 \rangle}$ de la fonction d'onde sont beaucoup plus petites que l'échelle spatiale de variation de la force, c'est-à-dire si le potentiel varie très peu sur la largeur de la fonction d'onde.

On remarquera qu'il existe des potentiels particuliers dans lesquels la position moyenne suit exactement la trajectoire classique. Ce sont les potentiels linéaires et quadratiques. Dans ces cas, la force est constante ou linéaire en la position comme

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{B} \quad (4.159)$$

où la matrice \mathbf{A} et le vecteur \mathbf{B} ne dépendent pas de la position \mathbf{r} , de sorte que

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{r}) \rangle = \mathbf{A} \cdot \langle \mathbf{r} \rangle + \mathbf{B} = \mathbf{F}(\langle \mathbf{r} \rangle) \quad (4.160)$$

Dans ces cas particuliers, l'équation quantique (4.152) se réduit identiquement à l'équation de Newton (4.132) si on identifie $\langle \mathbf{r} \rangle$ à \mathbf{r}_{cl} .

Ainsi, *la position moyenne suit exactement la trajectoire newtonnienne si le potentiel est linéaire ou quadratique.* Ce résultat est valable que le potentiel dépende ou non du temps.

Exercices sur l'équation de Schrödinger

- 4.1. Quel sera l'étalement d'un faisceau d'électrons initialement de largeur 1 mm et d'énergie de 1 Rydberg après avoir franchi une distance de 1 m ou de 10^3 m?
- 4.2. Pour quel type de fonction d'onde, le courant de probabilité est-il nul en tout point de l'espace? Suggestion: Poser $\psi(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r}) \exp[i\phi(\mathbf{r})]$ où A et ϕ sont réels.
- 4.3. Indiquer parmi les fonctions suivantes lesquelles sont de carré sommable dans le domaine indiqué:

$$f_1(x) = 1, \quad x \in [0, 1], \quad (4.161)$$

$$f_2(x) = 1, \quad x \in [0, \infty), \quad (4.162)$$

$$f_3(x) = \exp(-x), \quad x \in (-\infty, \infty), \quad (4.163)$$

$$f_4(x) = \sin(x), \quad x \in [0, 2\pi], \quad (4.164)$$

$$f_5(x) = \frac{1}{1+x}, \quad x \in [0, \infty). \quad (4.165)$$

Définition: Une fonction $f(x)$ est dite être de carré sommable ou normalisable dans le domaine $x \in [a, b]$ si $\int_a^b |f(x)|^2 dx < +\infty$.

- 4.4. Reconnaître parmi les opérateurs suivants ceux qui sont linéaires:

$$\hat{A}_1 u = i\sqrt{3}u, \quad (4.166)$$

$$\hat{A}_2 u = u^3, \quad (4.167)$$

$$\hat{A}_3 u = u^*, \quad (4.168)$$

$$\hat{A}_4 u = \frac{du}{dx}, \quad (u \in \mathcal{C}^1). \quad (4.169)$$

4.5. Vérifier que la fonction $\exp(-x^2)$ est fonction propre de l'opérateur

$$-\frac{d^2}{dx^2} + 4x^2 . \quad (4.170)$$

Quelle est la valeur propre associée? Que vaut la norme de cette fonction?

4.6. La *distribution delta de Dirac* est par définition telle que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx' \delta(x - x') f(x') = f(x) . \quad (4.171)$$

Démontrer que les fonctions suivantes tendent vers $\delta(x - x')$ lorsque le paramètre ϵ tend vers zéro:

$$\frac{1}{\epsilon\sqrt{2\pi}} \exp -\frac{(x - x')^2}{2\epsilon^2} , \quad (4.172)$$

$$\frac{C\epsilon}{(x - x')^2 + \epsilon^2} . \quad (4.173)$$

4.7. La *transformée de Fourier* d'une fonction $f(x)$ est définie par

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x) e^{-ikx} , \quad (4.174)$$

et la transformée de Fourier inverse par

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk A(k) e^{ikx} . \quad (4.175)$$

- a. Calculer la transformée de Fourier de $\frac{df}{dx}$ et de $\frac{d^2f}{dx^2}$.
- b. Démontrer la formule de Parseval-Plancherel qui indique que la transformée de Fourier conserve la norme:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx |f(x)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dk |A(k)|^2 . \quad (4.176)$$

- c. Le *produit de convolution* de deux fonctions $f_1(x)$ et $f_2(x)$ est par définition la fonction $f(x)$ égale à:

$$f(x) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dy f_1(y) f_2(x - y) . \quad (4.177)$$

Montrer que la transformée de Fourier de $f(x)$ est proportionnelle au produit ordinaire des transformées de Fourier de $f_1(x)$ et $f_2(x)$.

- d. Calculer la transformée de Fourier des fonctions et de la distribution suivantes:

$$f_1(x) = e^{-|x|/a}, \quad (4.178)$$

$$f_2(x) = \delta(x - a), \quad (4.179)$$

$$f_3(x) = e^{ix/a}. \quad (4.180)$$

4.8. L'équation du télégraphiste

L'équation du télégraphiste est l'équation d'onde qui décrit la propagation d'une onde électromagnétique dans un câble coaxial en tenant compte de l'effet de la résistance électrique qui amortit les ondes. Si L_0 , R_0 et C_0 sont respectivement l'inductance, la résistance et la capacité par unité de longueur et si J est la densité de courant, l'équation du télégraphiste est

$$\frac{1}{C_0} \frac{\partial^2 J}{\partial x^2} - L_0 \frac{\partial^2 J}{\partial t^2} - R_0 \frac{\partial J}{\partial t} = 0. \quad (4.181)$$

- a. Trouver la relation de dispersion de cette équation d'onde.
- b. Représenter les parties réelle et imaginaire de la pulsation ω en fonction du nombre d'onde et montrer l'absence de propagation pour des longueurs d'onde suffisamment longues.
- c. Montrer le caractère dissipatif du système en démontrant que $\varphi = \exp(\mu t)J$ obéit à une équation d'onde conservative pour un certain coefficient μ .

Références

- 4.1 E. Segrè, *From X-Rays to Quark, Modern Physicists & Their Discoveries* (Freeman, San Francisco, 1980).
- 4.2 A. Pais, *Max Born's Statistical Interpretation of Quantum Mechanics*, Science, **218** (17 December 1982) p. 1193.

Chapitre 5

PROPAGATION ONDULATOIRE D'UNE PARTICULE ET EFFET TUNNEL

Dans ce chapitre nous analysons la propagation d'une particule quantique massive dans différentes sortes de potentiel pour mettre en évidence quelques unes des propriétés essentielles de la propagation ondulatoire en mécanique quantique.

5.1 Particule libre

5.1.1 Le cas tridimensionnel

La propagation la plus simple se produit en l'absence de potentiel

$$V = 0 \quad (5.1)$$

de sorte que la particule est libre. L'onde quantique correspondante $\psi = \psi(\mathbf{r}, t)$ se propage alors selon l'équation de Schrödinger homogène

$$i\hbar \partial_t \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi \quad (5.2)$$

à partir d'une certaine condition initiale $\psi_0(\mathbf{r})$. Physiquement, une particule en mouvement libre a une énergie et une impulsions constantes car le potentiel ne dépend ni du temps ni de l'espace. On en déduit qu'il existe des états quantiques particuliers dont l'énergie est constante. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, ces états sont des états stationnaires de pulsation $\omega = E/\hbar$

$$\psi = e^{-iEt/\hbar} \varphi \quad (5.3)$$

où φ est une fonction propre d'énergie E de l'opérateur hamiltonien de la particule libre

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi = E \varphi \quad (5.4)$$

D'autre part, un état quantique correspondant à une impulsion constante est une onde plane qui varie périodiquement dans l'espace avec une longueur d'onde $\lambda = \hbar/p$ comme

$$\varphi \sim e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (5.5)$$

Nous pouvons vérifier que (5.5) est une solution particulière de (5.4) avec la valeur propre

$$E = E(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (5.6)$$

Dans la fonction d'onde (5.5), l'impulsion $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ est un paramètre, qui varie sur tout l'espace des impulsions $\mathbf{p} \in \mathbb{R}^3$. L'éq. (5.6) nous montre que l'énergie est fixée univoquement en fonction de l'impulsion dans le cas de la particule libre. Toutes les impulsions qui correspondent à la même énergie (5.6) forment une sphère de rayon $\|\mathbf{p}\| = \sqrt{2mE}$ dans l'espace des impulsions. La dégénérescence de la valeur propre E est donc infinie et forme un ensemble continu ayant la topologie d'une sphère. Le spectre des énergies propres est lui-même continu et positif: $0 \leq E(\mathbf{p}) < \infty$.

Comme l'équation de Schrödinger homogène (5.2) est une équation linéaire, sa solution générale est donnée par une superposition linéaire des solutions particulières que sont les ondes planes (5.3) avec (5.5). Comme ces ondes planes forment une famille continue de solutions particulières, la superposition linéaire s'exprime ici comme une intégrale sur toutes les impulsions des ondes planes

$$e^{-iE(\mathbf{p})t/\hbar} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} \quad (5.7)$$

multipliées par un coefficient ou amplitude $\tilde{\psi}_0(\mathbf{p})$ qui peut varier avec l'impulsion. La solution générale du problème quantique de la particule libre est donc

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \tilde{\psi}_0(\mathbf{p}) e^{-iE(\mathbf{p})t/\hbar} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} \quad (5.8)$$

où l'énergie est donnée par la relation de dispersion (5.6).

L'amplitude $\tilde{\psi}_0(\mathbf{p})$ est déterminée par la fonction d'onde à l'instant initial. En effet, pour $t = 0$, l'éq. (5.8) devient

$$\psi(\mathbf{r}, t = 0) = \psi_0(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \tilde{\psi}_0(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} \quad (5.9)$$

de sorte que la condition initiale $\psi_0(\mathbf{r})$ est donnée par la transformée de Fourier inverse de l'amplitude $\tilde{\psi}_0(\mathbf{p})$. On en déduit que l'amplitude est donnée par la transformée de Fourier de la fonction d'onde initiale

$$\tilde{\psi}_0(\mathbf{p}) = \int \frac{d^3 r}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \psi_0(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} \quad (5.10)$$

Si nous introduisons le résultat (5.10) dans la solution générale (5.8), nous observons que la fonction d'onde au temps t est donnée par une transformation linéaire de la fonction d'onde initiale donnée par l'opérateur intégral

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int d^3 r' K(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) \psi_0(\mathbf{r}') = [\hat{U}(t) \psi_0](\mathbf{r}) \quad (5.11)$$

dont le noyau intégral est appelé le **propagateur**:

$$\begin{aligned} K(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) &= \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} e^{-iE(\mathbf{p})t/\hbar} e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\hbar} \\ &= \left(\frac{m}{2\pi i\hbar t} \right)^{3/2} \exp \left(i \frac{m}{2\hbar t} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2 \right). \end{aligned} \quad (5.12)$$

Les équations (5.11)-(5.12) nous donnent la forme de l'opérateur d'évolution temporelle pour une particule libre se propageant dans l'espace tridimensionnel. Il montre notamment que la densité de probabilité $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ décroît comme $1/t^3$ dans la limite des temps longs $t \rightarrow \infty$. Ce résultat se comprend en imaginant un gaz de particules libres en expansion à partir d'une région localisée d'où elles partent avec des vitesses différentes. Comme les particules sont libres l'expansion est adiabatique et le gaz occupe un volume dont le diamètre croît linéairement avec le temps. La densité de ce gaz en expansion adiabatique diminue comme l'inverse du volume occupé, c'est-à-dire comme $1/t^3$. L'image classique se justifie dans ce cas-ci grâce au théorème d'Ehrenfest dont les conclusions s'appliquent sans approximation au mouvement de la particule libre sur laquelle il n'y a pas de force.

La décroissance de la densité de probabilité comme $1/t^3$ est donc une conséquence de la conservation de la probabilité dans le cas du mouvement libre d'une particule dans un espace tridimensionnel. Dans un espace de dimension d , on doit s'attendre à une décroissance de la densité de probabilité comme $1/t^d$ pour $t \rightarrow \infty$.

5.1.2 Le cas unidimensionnel

Pour mieux se faire une idée de la propagation d'une particule libre, nous considérons le cas d'une propagation unidimensionnelle à partir d'un paquet d'ondes gaussien. Si l'on pose $k = p/\hbar$ et $\omega(k) = E(\hbar k)/\hbar$, l'équation (5.8) prend la forme unidimensionnelle suivante:

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk A(k) \exp [-i\omega(k)t + ikx] \quad (5.13)$$

où l'amplitude est

$$A(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{2\pi} \psi_0(x) \exp(-ikx) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\pi}} \tilde{\psi}_0(\hbar k) \quad (5.14)$$

Un paquet d'ondes gaussien est une fonction d'onde dont la densité de probabilité est tout d'abord gaussienne comme

$$\mathcal{P}_0(x) = |\psi_0(x)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (5.15)$$

Il s'agit bien d'une densité de probabilité car

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}_0(x) dx = 1 \quad (5.16)$$

La position moyenne et l'écart-type sont donc

$$\langle x \rangle_0 = x_0 \quad (5.17)$$

$$\Delta x_0 = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle_0)^2 \rangle_0} = \sqrt{\langle x^2 \rangle_0 - \langle x \rangle_0^2} = \sigma \quad (5.18)$$

Cependant la connaissance de la densité de probabilité ne fixe pas univoquement la fonction d'onde car sa phase $\phi_0(x)$ reste inconnue

$$\psi_0(x) = \sqrt{\mathcal{P}_0(x)} \exp [i\phi_0(x)] \quad (5.19)$$

Dans un paquet d'onde gaussien, la phase est supposée dépendre linéairement de la position

$$\psi_0(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/4}} \exp \left[-\frac{(x-x_0)^2}{4\sigma^2} + ik_0(x-x_0) \right]. \quad (5.20)$$

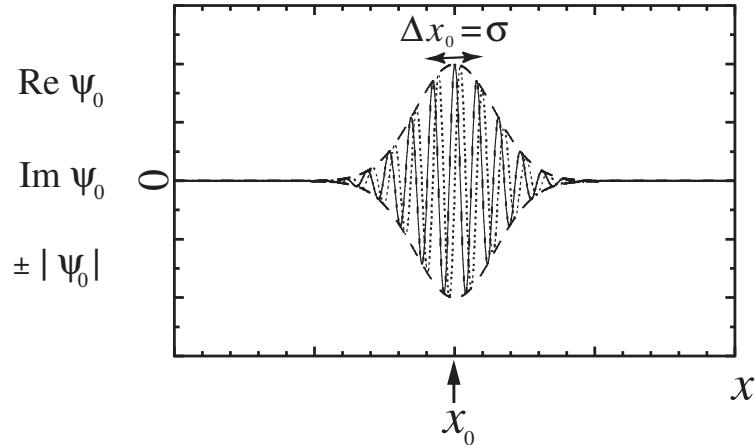


Fig. 5.1. Parties réelle (ligne continue) et imaginaire (ligne pointillée) du paquet d'ondes gaussien (5.20), ainsi que ses enveloppes $\pm|\psi_0|$ (lignes en tirets).

Dans le cas particulier du paquet d'ondes gaussien, l'enveloppe gaussienne de la fonction d'onde est modulée spatialement par une onde plane de longueur d'onde $\lambda_0 = 2\pi/k_0$. Cette modulation spatiale donne au paquet d'onde une impulsion moyenne comme nous allons l'établir ci-dessous. Les parties réelles et imaginaires du paquet d'ondes gaussien (5.20) sont représentées sur la fig. 5.1.

Pour utiliser l'équation (5.13) qui nous donnera l'évolution temporelle de la fonction d'onde, il faut calculer l'amplitude $A(k)$ par la transformée de Fourier (5.14). Pour le paquet d'ondes gaussien (5.20) et en posant $X = x - x_0$, nous obtenons successivement

$$\begin{aligned}
 A(k) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{2\pi} \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/4}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4\sigma^2} + ik_0(x-x_0)\right] \exp(-ikx) \\
 &= \frac{\exp(-ikx_0)}{2\pi(2\pi\sigma^2)^{1/4}} \int_{-\infty}^{+\infty} dX \exp\left[-\frac{X^2}{4\sigma^2} + i(k_0 - k)X\right] \\
 &= \frac{\exp(-ikx_0)}{2\pi(2\pi\sigma^2)^{\frac{1}{4}}} \int_{-\infty}^{+\infty} dX \exp\left\{-\frac{1}{4\sigma^2} [(X-\xi)^2 - \xi^2]\right\} \\
 &= \frac{\exp(-ikx_0)}{2\pi(2\pi\sigma^2)^{\frac{1}{4}}} \exp\left(\frac{\xi^2}{4\sigma^2}\right) \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dX \exp\left[-\frac{(X-\xi)^2}{4\sigma^2}\right]}_{=\sqrt{4\pi\sigma^2}} \\
 &= \frac{\sigma^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{4}}\pi^{\frac{3}{4}}} \exp(-ikx_0) \exp\left(\frac{\xi^2}{4\sigma^2}\right)
 \end{aligned} \tag{5.21}$$

où l'on a introduit le paramètre

$$\xi = 2i\sigma^2(k_0 - k) \tag{5.22}$$

pour former le carré parfait

$$(X - \xi)^2 - \xi^2 = X^2 - 2\xi X \tag{5.23}$$

entre la deuxième ligne et la troisième. Finalement, l'amplitude est donnée par

$$A(k) = \frac{\sigma^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{4}}\pi^{\frac{3}{4}}} \exp(-ikx_0) \exp[-\sigma^2(k - k_0)^2] \tag{5.24}$$

Un résultat remarquable de notre calcul est que la transformée de Fourier d'un paquet d'ondes gaussien est elle-même gaussienne. La densité de probabilité que la particule ait l'impulsion p est alors donnée par

$$|\tilde{\psi}_0(p)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |A(p/\hbar)|^2 = \sqrt{\frac{2\sigma^2}{\pi\hbar^2}} \exp\left[-\frac{2\sigma^2}{\hbar^2}(p - \hbar k_0)^2\right] \tag{5.25}$$

qui nous montre que l'impulsion moyenne est déterminée par la modulation de l'enveloppe gaussienne dans (5.20) et que l'écart-type en impulsion est inversément proportionnel à l'écart-type en position:

$$\langle p \rangle_0 = \hbar k_0 \tag{5.26}$$

$$\Delta p_0 = \sqrt{\langle p^2 \rangle_0 - \langle p \rangle_0^2} = \frac{\hbar}{2\sigma} \quad (5.27)$$

L'éq. (5.27) se réécrit sous la forme d'une relation d'incertitude de Heisenberg

$$\boxed{\text{paquet d'ondes gaussien : } \Delta x_0 \Delta p_0 = \frac{\hbar}{2}} \quad (5.28)$$

Cette relation d'incertitude exprime le fait que l'incertitude sur l'impulsion est d'autant plus grande que l'incertitude sur la position est petite et vice versa. L'incertitude est définie comme l'écart-type de la distribution de probabilité de la variable correspondante. Pour le paquet d'ondes gaussien, nous observons que le produit des incertitudes est égal à la moitié de la constante de Planck $\hbar = h/2\pi$. Nous montrerons plus loin que le paquet d'ondes gaussien minimise le mieux possible le produit des incertitudes sur la position et l'impulsion. L'incertitude sur l'impulsion permet de plus de déterminer la valeur moyenne de l'énergie cinétique à l'instant initial

$$\langle E \rangle_0 = \frac{\langle p^2 \rangle_0}{2m} = \frac{\langle p \rangle_0^2 + \Delta p_0^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k_0^2 + \frac{1}{4\sigma^2} \right) \quad (5.29)$$

Nous remarquons que l'incertitude sur l'impulsion modifie l'énergie cinétique par rapport à la valeur classique $\langle p \rangle_0^2/2m$.

Remarque: Wigner a inventé une méthode pour représenter conjointement les distributions en position et en impulsion d'un paquet d'ondes $\psi(x)$. Il a défini une fonction aujourd'hui appelée fonction de Wigner

$$f(x, p) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dq \psi^* \left(x - \frac{q}{2} \right) e^{-ipq/\hbar} \psi \left(x + \frac{q}{2} \right) \quad (5.30)$$

Si nous intégrons sur l'impulsion p (resp. la position x), nous trouvons la densité de probabilité en position (resp. en impulsion):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp f(x, p) = |\psi(x)|^2 \quad (5.31)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x, p) = |\tilde{\psi}(p)|^2 \quad (5.32)$$

Cependant la fonction de Wigner (5.30) ne définit pas une densité de probabilité car elle peut être négative. Néanmoins elle offre le moyen de décomposer un paquet d'ondes en un diagramme bidimensionnel position-impulsion.

Nous considérons maintenant l'évolution temporelle du paquet d'ondes gaussien d'après l'éq. (5.13). Comme l'amplitude (5.24) est centrée sur le vecteur d'onde k_0 , nous développons la relation de dispersion en série de Taylor autour de cette valeur jusqu'au terme quadratique

$$\omega(k) = \omega_0 + \frac{\partial\omega}{\partial k_0}(k - k_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2\omega}{\partial k_0^2}(k - k_0)^2 + \dots \quad (5.33)$$

où $\omega_0 = \omega(k_0)$. De la sorte, l'éq. (5.13) avec l'amplitude (5.24) devient

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{\sigma^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{4}}\pi^{\frac{3}{4}}} \exp [ik_0(x - x_0) - i\omega_0 t] \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} dK \exp \left[iK \left(x - x_0 - \frac{\partial\omega}{\partial k_0} t \right) - \left(\sigma^2 + \frac{i}{2} \frac{\partial^2\omega}{\partial k_0^2} t \right) K^2 + \dots \right] \end{aligned} \quad (5.34)$$

où $K = k - k_0$. Si l'on néglige les termes de degrés supérieurs à deux en K , l'intégrale est celle d'une gaussienne de la forme

$$\exp(iKX - \alpha K^2) \quad (5.35)$$

avec

$$X = x - x_0 - \frac{\partial\omega}{\partial k_0} t \quad (5.36)$$

et

$$\alpha = \sigma^2 + \frac{i}{2} \frac{\partial^2\omega}{\partial k_0^2} t \quad (5.37)$$

Nous y formons un carré parfait

$$\exp [-\alpha(K - \eta)^2 + \alpha\eta^2] \quad (5.38)$$

avec

$$\eta = \frac{iX}{2\alpha} \quad (5.39)$$

de sorte que

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{\sigma^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{4}}\pi^{\frac{3}{4}}} \exp [ik_0(x - x_0) - i\omega_0 t] \\ &\times \exp(\alpha\eta^2) \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dK \exp [-\alpha(K - \eta)^2]}_{=\sqrt{\pi/\alpha}} \end{aligned} \quad (5.40)$$

Nous obtenons ainsi le résultat

$$\psi(x, t) = \frac{\sigma^{\frac{1}{2}}}{(2\pi)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\sigma^2 + \frac{i}{2} \frac{\partial^2\omega}{\partial k_0^2} t}} \exp \left\{ i[k_0(x - x_0) - \omega_0 t] - \frac{\left(x - x_0 - \frac{\partial\omega}{\partial k_0} t \right)^2}{4 \left(\sigma^2 + \frac{i}{2} \frac{\partial^2\omega}{\partial k_0^2} t \right)} \right\} \quad (5.41)$$

Au temps initial $t = 0$, cette expression se réduit bien à la fonction d'onde initiale (5.20). Pour interpréter le résultat (5.41), considérons la densité de probabilité

correspondante

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \left[\sigma^2 + \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial k_0^2} \frac{t}{2\sigma} \right)^2 \right]} \exp \left\{ -\frac{\left(x - x_0 - \frac{\partial \omega}{\partial k_0} t \right)^2}{2 \left[\sigma^2 + \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial k_0^2} \frac{t}{2\sigma} \right)^2 \right]} \right\} \quad (5.42)$$

qui est une gaussienne de moyenne égale à

$$\langle x \rangle_t = x_0 + \frac{\partial \omega}{\partial k_0} t \quad (5.43)$$

et d'écart-type

$$\Delta x_t = \sqrt{\Delta x_0^2 + \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial k_0^2} \frac{t}{2\Delta x_0} \right)^2} \quad (5.44)$$

La figure 5.2 montre la fonction d'onde (5.41) à l'instant initial $t = 0$ et à un temps ultérieur $t > 0$.

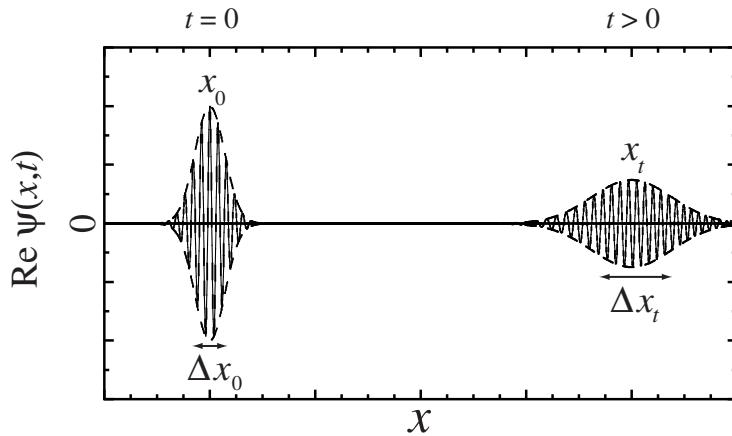


Fig. 5.2. Evolution temporelle d'un paquet d'ondes gaussien représenté par $\text{Re } \psi(x, t)$ (ligne continue) et ses enveloppes $\pm |\psi(x, t)|$ (lignes en tirets) aux temps $t = 0$ et $t > 0$.

Nous observons que le centre du paquet d'ondes gaussien se déplace en mouvement rectiligne uniforme à une vitesse appelée la **vitesse de groupe**:

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k_0} = \frac{\partial(\hbar\omega)}{\partial(\hbar k_0)} = \frac{\partial E}{\partial p_0} = \frac{p_0}{m} = \frac{\langle p \rangle}{m} = v_{\text{cl}} \quad (5.45)$$

qui est en fait égale à la vitesse moyenne. On peut ainsi identifier cette vitesse de groupe avec la vitesse classique de la particule.

Si le centre de probabilité du paquet d'ondes se déplace à la vitesse de groupe, par contre, les crêtes de l'onde (5.41) se déplacent à la **vitesse de phase**:

$$v_{\text{ph}} = \frac{\omega_0}{k_0} = \frac{\hbar\omega_0}{\hbar k_0} = \frac{E_0}{p_0} = \frac{v_{\text{cl}}}{2} \quad (5.46)$$

qui est deux fois plus petite que la vitesse de groupe. Ainsi, pour un paquet d'ondes quantiques, les crêtes se déplacent depuis l'avant du paquet d'ondes vers l'arrière comme le montre le diagramme d'espace-temps de la fig. 5.3a. Cependant, la vitesse de phase ne peut pas être identifiée avec une vitesse physiquement observable car les crêtes de la fonction d'onde n'apparaissent pas dans la densité de probabilité $|\psi(x, t)|^2$ qui est la seule grandeur observable (voir fig. 5.3b).

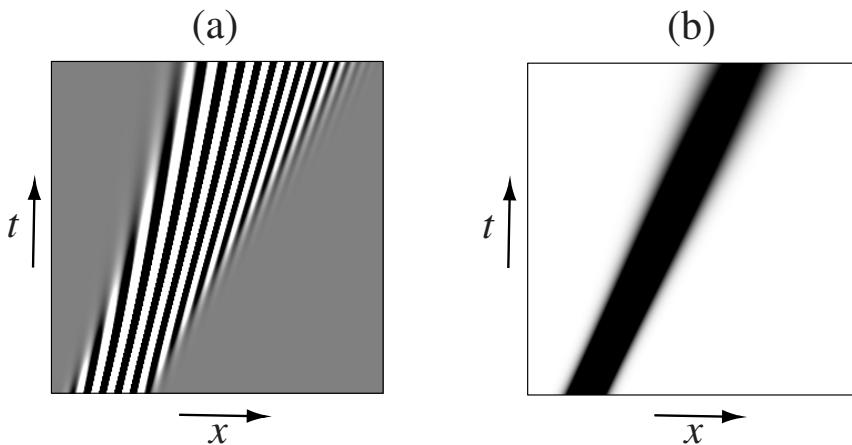


Fig. 5.3. (a) Diagramme d'espace-temps montrant la propagation d'un paquet gaussien d'ondes quantiques de matière (avec le niveau zéro en gris, les maxima en blanc, et les minima en noir). On remarquera que les crêtes du paquet d'onde se déplacent de l'avant vers l'arrière. (b) Diagramme semblable mais pour la densité de probabilité (avec le niveau zéro en blanc et les maxima en noir). Dans ce cas, les crêtes des ondes sont invisibles.

D'autre part, nous remarquons que l'écart-type du paquet d'onde croît comme une branche d'hyperbole parce que la dérivée seconde de la pulsation par rapport au vecteur d'onde ne s'annule pas dans le cas des ondes quantiques de matière

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial k_0^2} = \hbar \frac{\partial^2 E}{\partial p_0^2} = \frac{\hbar}{m} \quad (5.47)$$

de sorte que

$$\Delta x_t = \sqrt{\Delta x_0^2 + \left(\frac{\hbar t}{2m\Delta x_0} \right)^2} \quad (5.48)$$

(voir fig. 5.4).

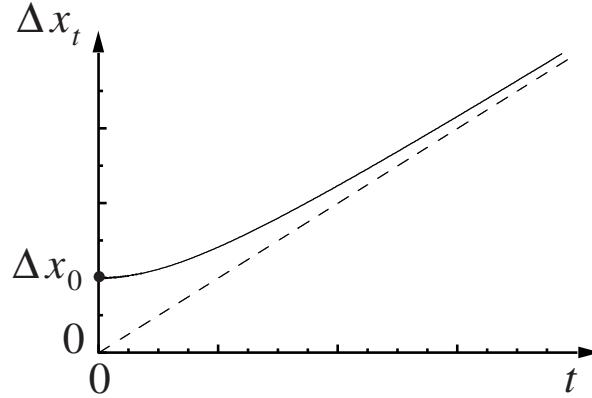


Fig. 5.4. Ecart-type du paquet d'ondes en fonction du temps pour une évolution à partir d'un paquet d'ondes gaussien (ligne continue). La ligne en tirets montre l'asymptote $\hbar t/(2m\Delta x_0)$.

Or, l'écart-type sur la distribution en impulsions du paquet d'ondes reste constant dans le temps car la transformée de Fourier de la fonction d'onde $\psi(x, t)$ est toujours égale à $A(k)$ que multiplie une phase, de sorte que

$$\Delta p_t = \Delta p_0 = \frac{\hbar}{2\Delta x_0} \quad (5.49)$$

En conséquence, le produit des incertitudes sur la position et l'impulsion obéit à l'inégalité

$$\Delta x_t \Delta p_t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (5.50)$$

et l'égalité se produit à l'instant initial lorsque le paquet d'onde est strictement gaussien.

L'élargissement du paquet d'onde a pour effet la décroissance de la densité de probabilité au centre du paquet car

$$\left| \psi \left(x_0 + \frac{\partial \omega}{\partial k_0} t, t \right) \right|^2 \sim \frac{1}{t}, \quad \text{pour } t \rightarrow \infty, \quad (5.51)$$

d'après l'éq. (5.45). Cette décroissance en loi de puissance est une conséquence de l'expansion adiabatique du paquet d'ondes comme discuté plus haut.

Par contre, si l'on avait affaire à des ondes acoustiques ou électromagnétiques dont la relation de dispersion est linéaire, $\omega = ck$, la dispersion des ondes s'annulerait, $\frac{\partial^2 \omega}{\partial k^2} = 0$, et l'écart-type resterait constant au cours du temps, $\Delta x_t = \Delta x_0$. En effet, nous savons que la solution générale de l'équation d'ondes

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \quad (5.52)$$

est la superposition

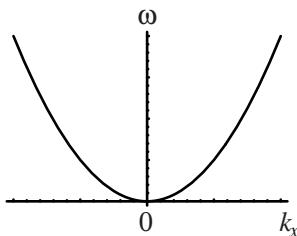
$$\varphi(x, t) = f(x - ct) + g(x + ct) \quad (5.53)$$

de deux ondes qui ne se déforment pas au cours du temps.

Ces résultats nous montrent l'importance de la relation de dispersion pour caractériser un phénomène de propagation ondulatoire. $\frac{\partial\omega}{\partial k}$ donne la vitesse de groupe d'un paquet d'ondes, c'est-à-dire la vitesse du centre du paquet d'ondes, alors que $\frac{\omega}{k}$ donne la vitesse de phase, c'est-à-dire la vitesse de progression des crêtes à l'intérieur du paquet d'ondes. Nous insistons sur le fait que la vitesse de phase est une grandeur inobservée dans le phénomène de propagation quantique d'une particule libre. D'autre part, $\frac{\partial^2\omega}{\partial k^2}$ caractérise l'étalement du paquet d'ondes.

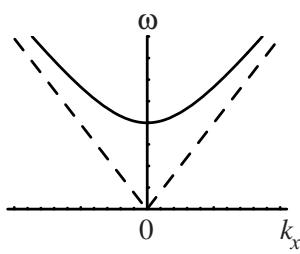
Comme nous l'avons vu au chapitre 4, il existe un grand nombre de phénomènes ondulatoires que nous pouvons maintenant caractériser en détail grâce aux résultats obtenus. La figure 5.5 nous montre les relations de dispersion de différents phénomènes ondulatoires. La vitesse de groupe est la pente de la relation de dispersion tandis que la vitesse de phase est la pente d'une droite depuis l'origine $k = \omega = 0$ vers le point courant (k, ω) . Lorsque $v_g > v_{ph}$, les crêtes se déplacent depuis l'avant du paquet d'ondes vers l'arrière, ce qui est le cas pour les ondes quantiques non relativistes et les ondes capillaires à la surface d'un fluide.

(a) ondes quantiques non-relativistes: $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$

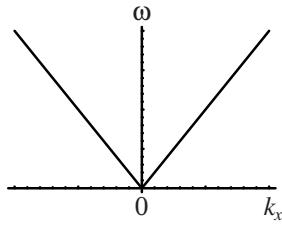


(b) ondes quantiques relativistes: $\omega = \sqrt{c^2 k^2 + \frac{m^2 c^4}{\hbar^2}}$

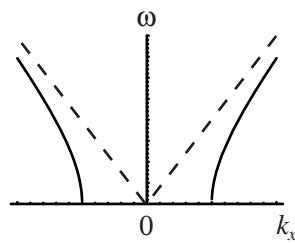
ondes acoustiques dans un plasma: $\omega = \sqrt{v_s^2 k^2 + \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}}$



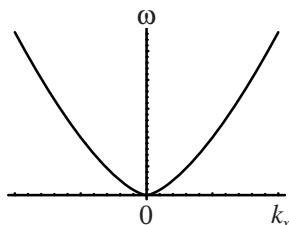
(c) ondes électromagnétiques ou acoustiques: $\omega = c k$, $\omega = v_s k$



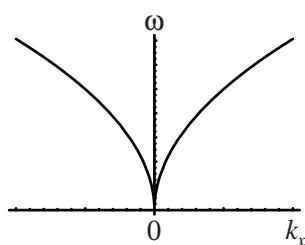
(d) ondes acoustiques en milieu auto-gravifuge: $\omega = \sqrt{v_s^2 k^2 - 4\pi G \rho}$



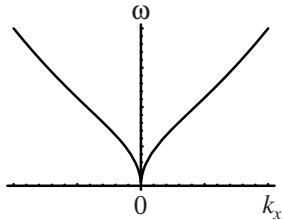
(e) ondes capillaires à la surface d'un fluide: $\omega = \sqrt{\frac{\gamma k^3}{\rho}}$



(f) ondes gravifiques à la surface d'un fluide: $\omega = \sqrt{gk}$



(g) ondes capillaro-gravifiques à la surface d'un fluide: $\omega = \sqrt{gk + \gamma k^3/\rho}$



(h) ondes électromagnétiques en un milieu dispersif: $k = n(\omega) \frac{\omega}{c}$

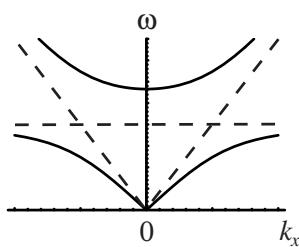


Fig. 5.5. Quelques exemples de relations de dispersion pour différents phénomènes ondulatoires de la physique quantique ou de la physique classique macroscopique. v_s est la vitesse du son, c celle de la lumière, n_e la densité d'électron, m_e la masse d'un électron, ρ la densité de masse, G la constante de gravitation, γ la tension superficielle, g l'accélération gravitationnelle à la surface terrestre et $n(\omega)$ l'indice de réfraction.

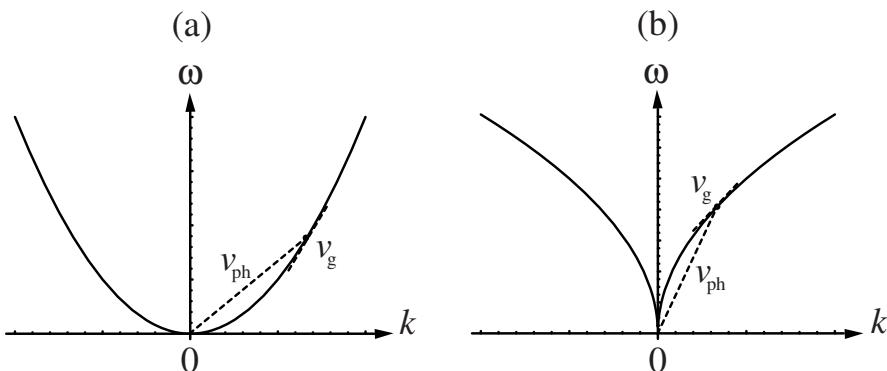


Fig. 5.6. Comparaison des relations de dispersion (a) pour les ondes quantiques de matière où $v_g > v_{ph}$, (b) pour les ondes gravifiques à la surface d'un fluide où $v_g < v_{ph}$. La vitesse de groupe est la pente de la relation de dispersion $v_g = \partial\omega/\partial k$ tandis que la vitesse de phase est la pente de la droite entre l'origine et le point courant $v_{ph} = \omega/k$.

Si $v_{\text{ph}} > v_g$, les crêtes se déplacent depuis l'arrière vers l'avant du paquet d'ondes, ce qui est le cas pour les ondes quantiques relativistes et les ondes gravifiques à la surface d'un fluide (voir fig. 5.6).

Dans le cas d'ondes quantiques relativistes, la vitesse de groupe est toujours plus petite que la vitesse de la lumière

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{\hbar c k}{\sqrt{m^2 c^2 + \hbar^2 k^2}} \simeq \begin{cases} \frac{\hbar k}{m}, & \text{si } \hbar k \ll mc, \\ c, & \text{si } \hbar k \gg mc, \end{cases} \quad (5.54)$$

ce qui confirme que la vitesse de groupe a une signification physique en ce qui concerne la propagation des ondes quantiques de matière. La dispersion de ces ondes diminue aux hautes énergies car

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial k^2} = \frac{\hbar m^2 c^3}{(m^2 c^2 + \hbar^2 k^2)^{3/2}} \simeq \begin{cases} \frac{\hbar}{m}, & \text{si } \hbar k \ll mc, \\ \frac{m^2 c^3}{\hbar^2 |k|^3}, & \text{si } \hbar k \gg mc, \end{cases} \quad (5.55)$$

(voir fig. 5.7). En effet, à des énergies ultra-relativistes, ces ondes matérielles se propagent essentiellement comme des ondes lumineuses dont la dispersion est nulle. Pour ces ondes, la vitesse de phase est toujours plus grande que la vitesse de la lumière qui est toujours plus grande que la vitesse de groupe: $v_{\text{ph}} > c > v_g$.

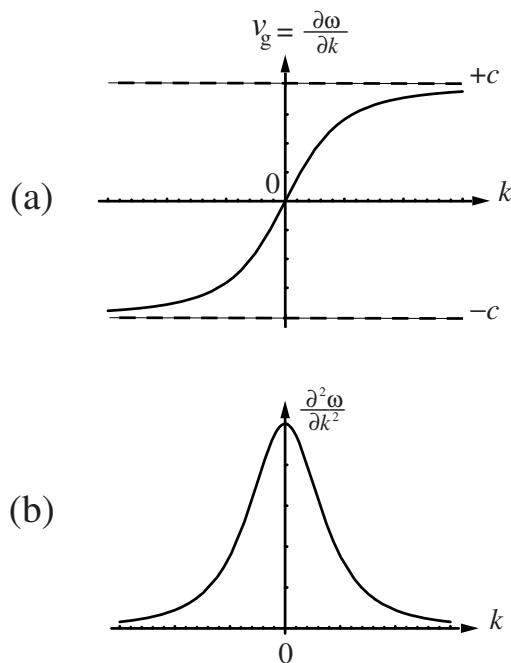


Fig. 5.7. Cas des ondes quantiques relativistes: (a) vitesse de groupe; (b) dispersion.

La propagation d'ondes électromagnétiques dans un milieu dispersif est déterminée par l'indice de réfraction

$$n(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega} \quad (5.56)$$

où f_j sont les forces d'oscillateurs, ω_{0j} les fréquences, γ_j les taux d'amortissement, et N est le nombre de molécules par unité de volume. Dans le cas d'une seule fréquence

$$n(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (5.57)$$

et la relation de dispersion $n(\omega) = ck/\omega(k)$ devient

$$\omega^4 - \left(\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e} + \omega_0^2 + c^2 k^2 \right) \omega^2 + \omega_0^2 c^2 k^2 = 0 \quad (5.58)$$

qui se scinde en deux branches

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left\{ \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e} + \omega_0^2 + c^2 k^2 \pm \sqrt{\left[\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e} + (\omega_0 + ck)^2 \right] \left[\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e} + (\omega_0 - ck)^2 \right]} \right\} \quad (5.59)$$

dont les comportements asymptotiques sont

$$\omega_+^2 \simeq \begin{cases} \omega_0^2 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e} + \mathcal{O}(k^2), & \text{si } k \ll \frac{\omega_0}{c}, \\ c^2 k^2 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e} + \mathcal{O}(k^{-2}), & \text{si } k \gg \frac{\omega_0}{c}, \end{cases} \quad (5.60)$$

et

$$\omega_-^2 \simeq \begin{cases} \frac{c^2 k^2}{1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e \omega_0^2}} + \mathcal{O}(k^4), & \text{si } k \ll \frac{\omega_0}{c}, \\ \omega_0^2 + \mathcal{O}(k^{-2}), & \text{si } k \gg \frac{\omega_0}{c}. \end{cases} \quad (5.61)$$

La branche $\omega_+(k)$ tend vers une propagation d'ondes électromagnétiques aux courtes longueurs d'onde. Par contre, la branche $\omega_-(k)$ tend vers une oscillation non-propagative de fréquence ω_0 aux courtes longueurs d'ondes. Ces ondes électromagnétiques déformées par la présence de la matière sont appelées des “polaritons” (voir fig. 5.5h).

5.2 Marche de potentiel

Nous considérons une marche de potentiel

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{si } x < 0, \\ V_0, & \text{si } x > 0, \end{cases} \quad (5.62)$$

(voir fig. 5.8). On impose pour la facilité de calcul que la marche soit infiniment raide en $x = 0$, ce qui constitue une idéalisation d'une situation réelle. L'évolution d'un paquet d'ondes est réglée par l'équation de Schrödinger mais comme le potentiel est indépendant du temps, on peut considérer les états stationnaires

$$\psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \varphi(x) \quad (5.63)$$

qui décrivent des états où la particule à une énergie bien définie E .

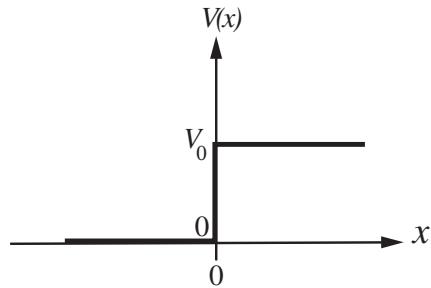


Fig. 5.8. Marche de potentiel.

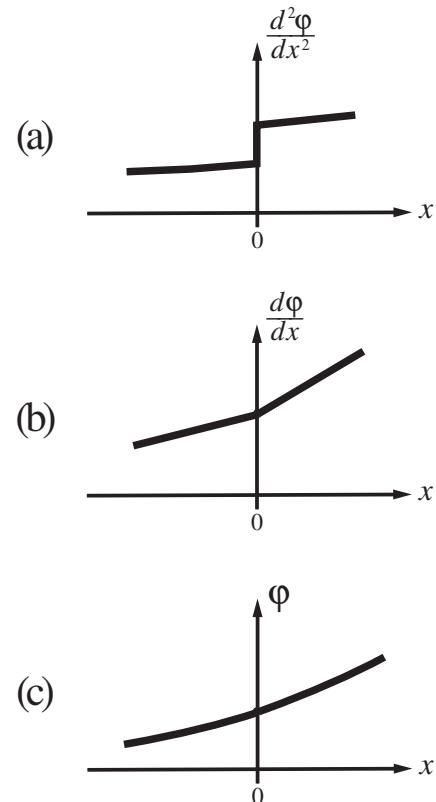


Fig. 5.9. Comportement de la fonction d'onde φ et de ses dérivées $\frac{d\varphi}{dx}$ et $\frac{d^2\varphi}{dx^2}$ au point de discontinuité du potentiel.

La dépendance spatiale de la fonction d'onde s'obtient en résolvant l'équation $\hat{H}\varphi = E\varphi$ qui s'écrit ici

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = E\varphi, \quad \text{si } x < 0, \quad (5.64)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = (E - V_0)\varphi, \quad \text{si } x > 0. \quad (5.65)$$

Ces équations nous montrent que la dérivée seconde de la fonction d'onde φ est discontinue en $x = 0$ (voir fig. 5.9). Comme cette discontinuité est finie, la dérivée $\frac{d\varphi}{dx}$ doit être continue avec deux pentes différentes à gauche et à droite de $x = 0$. La fonction d'onde elle-même φ obtenue par intégration de $\frac{d\varphi}{dx}$ doit aussi être continue mais la pente de φ doit être la même à gauche et à droite de $x = 0$ tandis que c'est la courbure qui doit présenter une discontinuité. La conclusion de ce raisonnement est que

$$\varphi \text{ et } \frac{d\varphi}{dx} \text{ sont continues en } x = 0, \quad (5.66)$$

au point de discontinuité (finie) du potentiel. Ces deux conditions permettent de raccorder la solution de l'éq. (5.64) à gauche de la marche à la solution de l'éq. (5.65) à droite. On les appelle les **conditions de raccord**:

$$\begin{cases} \varphi(-0) = \varphi(+0), \\ \frac{d\varphi}{dx}(-0) = \frac{d\varphi}{dx}(+0). \end{cases} \quad (5.67)$$

Pour $x < 0$, la solution de l'équation (5.64) est la superposition

$$\varphi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}, \quad \text{avec} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad (5.68)$$

d'une onde plane e^{ikx} incidente sur la marche et d'une onde plane réfléchie e^{-ikx} . En effet, la densité de courant de probabilité est

$$J_- = \frac{\hbar}{2mi} \left(\varphi^* \frac{d\varphi}{dx} - \varphi \frac{d\varphi^*}{dx} \right) = \frac{\hbar k}{m} (|A|^2 - |B|^2), \quad (5.69)$$

de sorte que $J_- > 0$ si $B = 0$ et $J_- < 0$ si $A = 0$, $\hbar k/m$ étant la vitesse de la particule venant de la gauche.

Pour $x > 0$, deux cas se présentent selon que l'énergie E est plus grande ou plus petite que l'énergie V_0 de la marche de potentiel.

5.2.1 Cas $E > V_0$

Dans ce cas, l'onde poursuit sa propagation au-dessus de la marche de potentiel car la solution de l'éq. (5.65) est alors donnée par

$$\varphi(x) = C e^{+iqx} + D e^{-iqx}, \quad \text{avec} \quad q = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}. \quad (5.70)$$

La densité de courant est ici

$$J_+ = \frac{\hbar q}{m}(|C|^2 - |D|^2). \quad (5.71)$$

La conservation locale de la probabilité implique que $\frac{dJ}{dx} = 0$ et donc que

$$J_+ = J_- . \quad (5.72)$$

Si on suppose que l'onde incidente vient seulement de la gauche, on peut poser $D = 0$.

Les conditions de raccords sont

$$\begin{cases} A + B = C, \\ ik(A - B) = iqC, \end{cases} \quad (5.73)$$

de sorte que

$$\begin{cases} B = \frac{k-q}{k+q}A, \\ C = \frac{2k}{k+q}A. \end{cases} \quad (5.74)$$

On définit un **coefficent de réflexion R** qui donne la probabilité que la particule arrivant sur la gauche de la marche soit réfléchie vers la gauche. Ce coefficient de réflexion est le rapport entre la densité de courant réfléchi sur la densité de courant incident

$$R = \frac{|J_{\text{réfléchi}}|}{|J_{\text{incident}}|} = \frac{\frac{\hbar k}{m}|B|^2}{\frac{\hbar k}{m}|A|^2} = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \left(\frac{k-q}{k+q}\right)^2. \quad (5.75)$$

De même, on définit un **coefficent de transmission T** comme la probabilité que la particule soit transmise de la gauche vers la droite de la marche de potentiel. Cette probabilité est le rapport du courant transmis au courant incident

$$T = \frac{|J_{\text{transmis}}|}{|J_{\text{incident}}|} = \frac{\frac{\hbar q}{m}|C|^2}{\frac{\hbar k}{m}|A|^2} = \frac{q|C|^2}{k|A|^2} = \frac{4kq}{(k+q)^2}. \quad (5.76)$$

Comme on peut s'y attendre, la somme des coefficients de réflexion et de transmission est égale à l'unité

$$R + T = 1, \quad (5.77)$$

car chaque particule est soit réfléchie, soit transmise.

Si on exprime les nombres d'onde k et q en fonction de l'énergie, le coefficient de transmission vaut

$$T = \frac{4\sqrt{E(E - V_0)}}{(\sqrt{E} + \sqrt{E - V_0})^2} \simeq \begin{cases} 4\sqrt{1 - \frac{V_0}{E}}, & E \simeq V_0, \\ 1, & E \gg V_0. \end{cases} \quad (5.78)$$

Le coefficient de transmission (5.78) s'annule lorsque l'énergie E devient égale à l'énergie V_0 de la marche de potentiel et elle tend vers un à grande énergie.

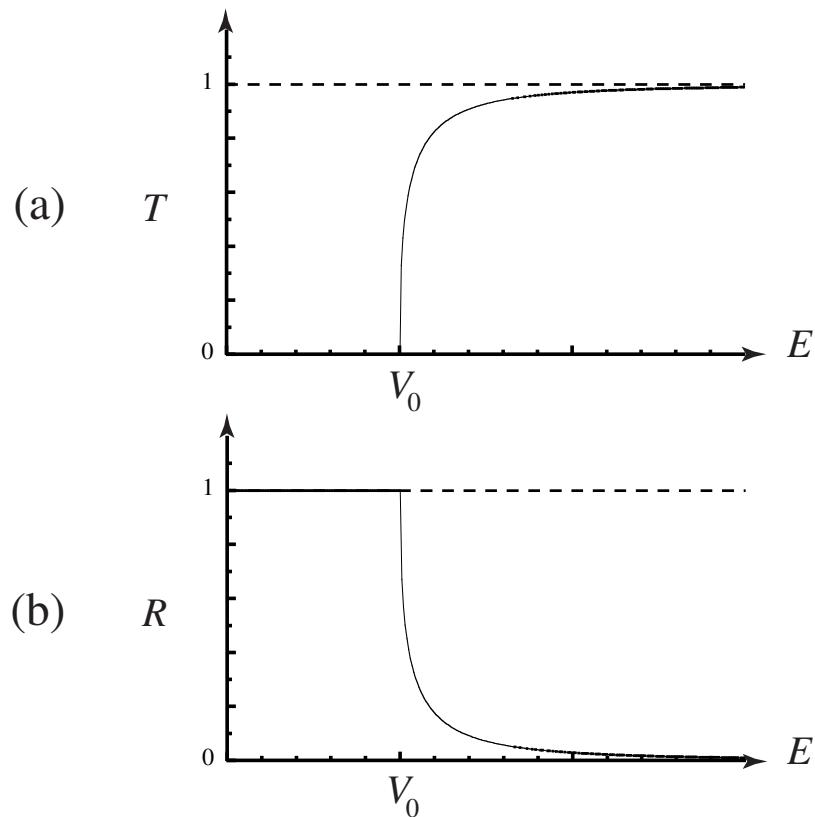


Fig. 5.10. Coefficients (a) de transmission et (b) de réflexion pour une particule quantique incidente sur une marche montante de potentiel.

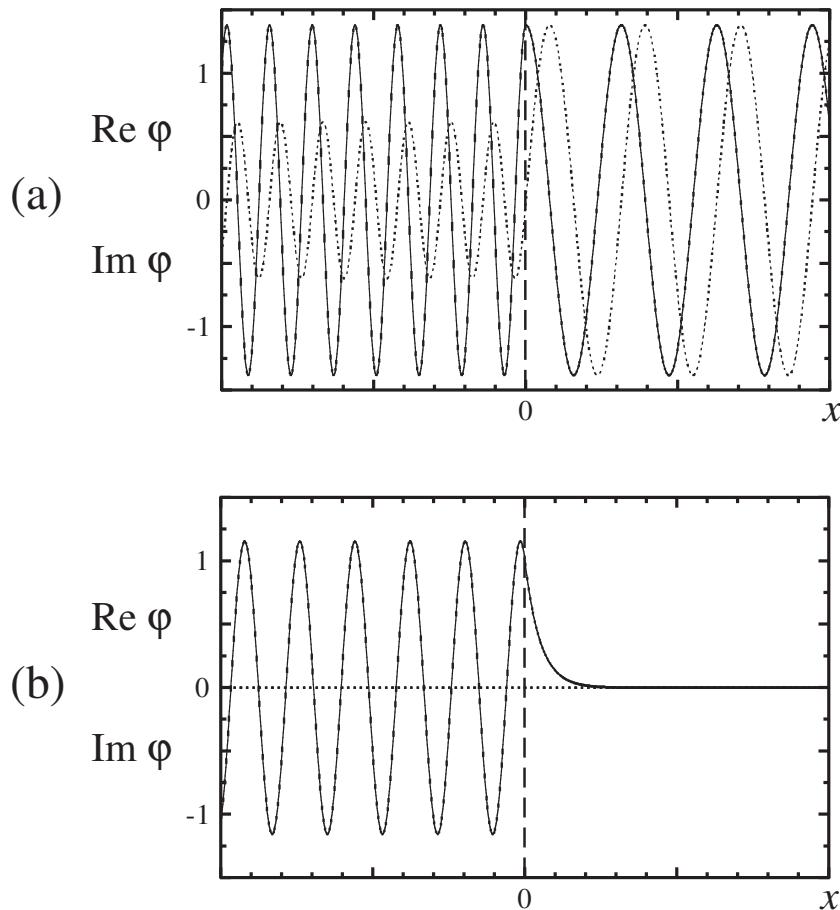


Fig. 5.11. Fonction d'onde près d'une marche de potentiel (a) le cas où $E > V_0$, (b) le cas où $0 < E < V_0$. La ligne continue montre la partie réelle $\text{Re } \varphi$ et la ligne en pointillés la partie imaginaire $\text{Im } \varphi$.

Dans cette limite $E \gg V_0$, on retrouve le comportement classique selon lequel la particule dont l'énergie est supérieure à la marche de potentiel passe au-dessus de celle-ci et poursuit son chemin avec une vitesse réduite $v_+ = \sqrt{v_-^2 - 2V_0/m}$. La figure 5.10 montre le comportement des coefficients de transmission et de réflexion en fonction de l'énergie. La figure 5.11a montre un exemple de fonction d'onde. On y observe que la longueur d'onde est plus courte à gauche qu'à droite car la vitesse de la particule est plus grande à gauche qu'à droite: $v_+ = \sqrt{v_-^2 - 2V_0/m} < v_-$. De plus, on y observe aussi que la densité de probabilité est plus grande à droite qu'à gauche à cause de la partie imaginaire qui est plus grande pour $x > 0$. Ce comportement est un corollaire du ralentissement de la particule au-dessus de la marche. En effet, si on observe une particule de manière stroboscopique, une particule lente laisse plus d'images par unité de longueur qu'une particule rapide. En conséquence, la densité de probabilité est plus grande là où la vitesse est plus petite, c'est-à-dire à droite de la marche de potentiel.

5.2.2 Cas $0 < E < V_0$

Dans cette fourchette d'énergies, l'éq. (5.65) admet la solution

$$\varphi(x) = C e^{-\kappa x} + D e^{+\kappa x}, \quad \text{avec} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}. \quad (5.79)$$

Dans la région $x > 0$, la particule acquiert une énergie cinétique négative et en fait une impulsion imaginaire pure! Cette région est en fait classiquement interdite. Cependant l'onde quantique ne s'y annule pas de sorte qu'il existe une probabilité non-nulle d'y trouver la particule. Pour déterminer cette probabilité, nous devons calculer la fonction d'onde. Lorsque $x \rightarrow +\infty$, la fonction d'onde (5.79) divergerait si D ne s'annulait pas, ce qui constituerait une difficulté car la particule aurait une probabilité arbitrairement grande de se trouver en $x = +\infty$. Pour éviter cette contradiction, nous devons supposer $D = 0$. Les conditions de raccord sont alors

$$\begin{cases} A + B = C, \\ ik(A - B) = -\kappa C, \end{cases} \quad (5.80)$$

de sorte que

$$\begin{cases} B = \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa} A, \\ C = \frac{2k}{k + i\kappa} A. \end{cases} \quad (5.81)$$

Dans ce cas-ci, le coefficient de réflexion est égal à $R = 1$ car $|B| = |A|$ et le coefficient de transmission s'annule. On en déduit que le courant de probabilité s'annule $J_+ = J_- = 0$.

La densité de probabilité conditionnelle que la particule soit au point x sous la condition qu'elle se trouve dans la marche $x > 0$ est donnée par

$$\mathcal{P}(x|\mathbb{R}^+) = \frac{|\varphi(x)|^2}{\int_0^\infty |\varphi(x)|^2 dx} = 2 \kappa \exp(-2\kappa x). \quad (5.82)$$

Cette densité de probabilité s'annule progressivement au-delà de la longueur

$$l = \frac{1}{2\kappa} = \frac{\hbar}{\sqrt{8m(V_0 - E)}}, \quad (5.83)$$

appelée **la longueur d'évanescence** (voir fig. 5.11b).

Cette longueur est en général extrêmement petite car elle est proportionnelle à la constante de Planck de sorte que classiquement cet effet est négligeable et on peut considérer que la région $x > 0$ est interdite à une particule d'énergie $0 < E < V_0$. Lorsque l'énergie E approche V_0 , la longueur d'évanescence grandit indéfiniment et la fonction d'onde s'étend jusqu'à l'infini pour $E > V_0$.

Si la marche de potentiel s'étend sur une dimension supplémentaire, le phénomène de réfraction apparaît également (voir fig. 5.12).

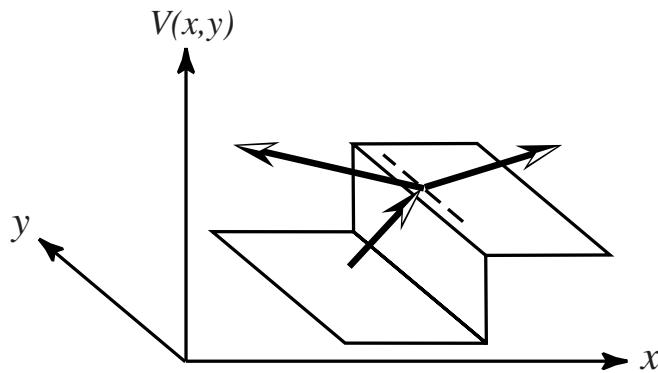


Fig. 5.12. Réfraction d'ondes quantiques sur une marche de potentiel à deux dimensions.

5.3 Barrière de potentiel et effet tunnel

On peut mesurer l'onde evanescente dans la marche de potentiel en approchant un détecteur comme une pointe conductrice à la surface d'un métal (voir fig. 5.13).

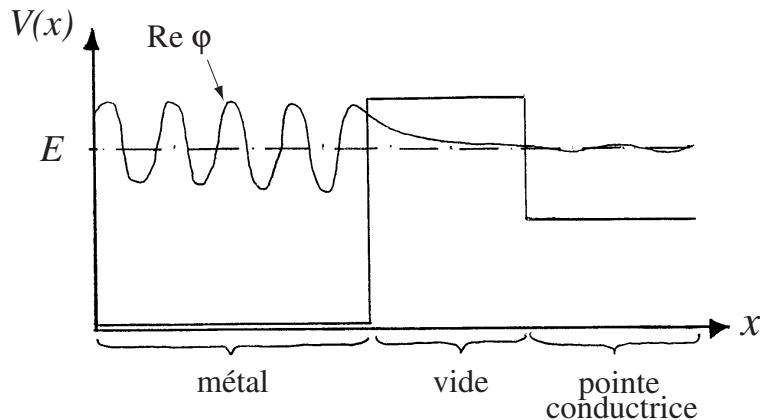


Fig. 5.13. Comportement de la fonction d'onde dans le potentiel créé par une pointe conductrice près d'une surface métallique. La fonction d'onde est représentée au niveau de l'énergie de l'électron.

Il y aura alors une probabilité de présence de l'autre côté de la barrière de potentiel où l'onde évanescante redevient une onde propagative car l'énergie cinétique y est de nouveau positive et l'impulsion réelle. Un courant est dès lors possible sous la barrière de potentiel. La région de la barrière où l'électron se propage dans le vide est classiquement interdite car l'énergie cinétique de l'électron y est négative du fait que l'électron resterait lié au métal sans la présence

de la pointe conductrice du détecteur. Cependant, à cause du caractère ondulatoire de l'électron quantique le franchissement d'une région classiquement interdite devient possible en mécanique quantique. Il s'agit du fameux **effet tunnel** qui porte son nom en rapport au passage sous la barrière de potentiel comme un tunnel sous une montagne.

Nous allons ici évaluer cet effet pour une barrière carrée la plus simple qui soit:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ V_0, & 0 < x < a, \\ 0, & a < x, \end{cases} \quad (5.84)$$

(voir fig. 5.14). Comme le potentiel est indépendant du temps, nous considérons les états stationnaires qui sont solutions de l'équation de Schrödinger $\hat{H}\varphi = E\varphi$ dont la forme est

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = E\varphi, & x < 0, \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = (E - V_0)\varphi, & 0 < x < a, \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = E\varphi, & a < x. \end{cases} \quad (5.85)$$

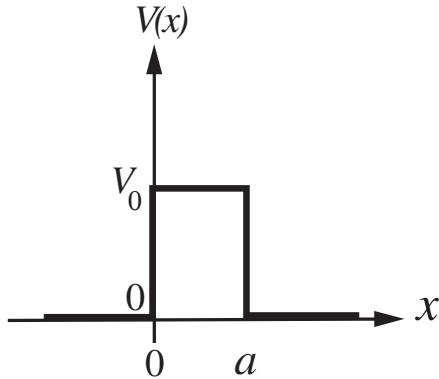


Fig. 5.14. Barrière de potentiel (5.84).

5.3.1 Cas $0 < E < V_0$

Pour ces énergies, la fonction d'onde est de la forme

$$\varphi(x) = \begin{cases} A e^{+ikx} + B e^{-ikx}, & x < 0, \\ F e^{+\kappa x} + G e^{-\kappa x}, & 0 < x < a, \\ C e^{+ikx} + D e^{-ikx}, & a < x, \end{cases} \quad (5.86)$$

avec

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad \text{et} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}. \quad (5.87)$$

Les conditions de raccord imposent que φ et $\frac{d\varphi}{dx}$ soient continues aux points de discontinuité du potentiel, $x = 0$ et $x = a$, de sorte que

$$x = 0 : \begin{cases} A + B = F + G, \\ ik(A - B) = \kappa(F - G), \end{cases} \quad (5.88)$$

$$x = a : \begin{cases} F e^{+\kappa a} + G e^{-\kappa a} = C e^{+ika} + D e^{-ika}, \\ \kappa(F e^{+\kappa a} - G e^{-\kappa a}) = ik(C e^{+ika} - D e^{-ika}), \end{cases} \quad (5.89)$$

qui forment 4 équations pour déterminer 4 des 6 coefficients. Si on suppose que l'onde incidente vient de la gauche on peut fixer A d'après la valeur du courant incident à gauche et prendre $D = 0$. Les 4 équations permettront alors de déterminer les 4 coefficients restant B, F, G et C en termes de A . Le coefficient C permet d'obtenir le coefficient de transmission

$$T = \frac{J_{\text{transmis}}}{J_{\text{incident}}} = \frac{\frac{\hbar k}{m}|C|^2}{\frac{\hbar k}{m}|A|^2} = \frac{|C|^2}{|A|^2}. \quad (5.90)$$

En éliminant B entre les deux équations (5.88) et C entre les équations (5.89), on trouve le système

$$\begin{cases} 2A = \left(1 + \frac{\kappa}{ik}\right)F + \left(1 - \frac{\kappa}{ik}\right)G, \\ 0 = \left(1 - \frac{\kappa}{ik}\right)e^{+\kappa a}F + \left(1 + \frac{\kappa}{ik}\right)e^{-\kappa a}G, \\ C = e^{-ika}(Fe^{+\kappa a} + Ge^{-\kappa a}), \end{cases} \quad (5.91)$$

de sorte que

$$G = e^{2\kappa a} \frac{\kappa - ik}{\kappa + ik} F, \quad (5.92)$$

et finalement

$$C = \frac{\exp(-ika)}{\cosh \kappa a + \frac{i}{2}(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}) \sinh \kappa a} A. \quad (5.93)$$

Le coefficient de transmission est alors donné par

$$T = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{1}{1 + \left(\frac{k^2 + \kappa^2}{2k\kappa} \sinh \kappa a\right)^2}, \quad (5.94)$$

où l'on a utilisé la relation $(\cosh x)^2 - (\sinh x)^2 = 1$.

Dans la limite d'une barrière de potentiel très large $a \rightarrow \infty$, le sinus hyperbolique se comporte de manière exponentielle $\sinh \kappa a \simeq \frac{1}{2} \exp(\kappa a)$ de sorte que le coefficient de transmission décroît exponentiellement

$$T \simeq \left(\frac{4k\kappa}{k^2 + \kappa^2} e^{-\kappa a}\right)^2 \sim \exp(-2\kappa a) \sim \exp\left(-\frac{a}{l}\right), \quad (5.95)$$

lorsque la barrière devient plus grande que la longueur d'évanescence (5.83). L'expérience de la figure 5.14 permet donc bien de mesurer les effets de la pénétration de la fonction d'onde dans une marche de potentiel.

Si l'on exprime k et κ en fonction de l'énergie E , le coefficient de transmission devient

$$T \simeq 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) \exp\left[-\frac{a}{\hbar} \sqrt{8m(V_0 - E)}\right], \quad (5.96)$$

qui s'annule avec l'énergie $E \rightarrow 0$ à cause du préfacteur. Le coefficient de transmission est représenté en fonction de la largeur de la barrière sur la fig. 5.15.

On remarquera que le coefficient G est beaucoup plus grand que le coefficient F si $a \rightarrow \infty$, d'après l'éq. (5.92). En conséquence, la fonction d'onde dans la barrière décroît essentiellement comme $\varphi(x) \simeq Ge^{-\kappa x}$ d'après (5.86). Il s'agit ici du comportement typique de la fonction d'onde dans un effet tunnel où elle décroît exponentiellement plutôt qu'elle n'oscille. Cette décroissance exponentielle est à attribuer à l'impulsion imaginaire pure de la particule dans la barrière.

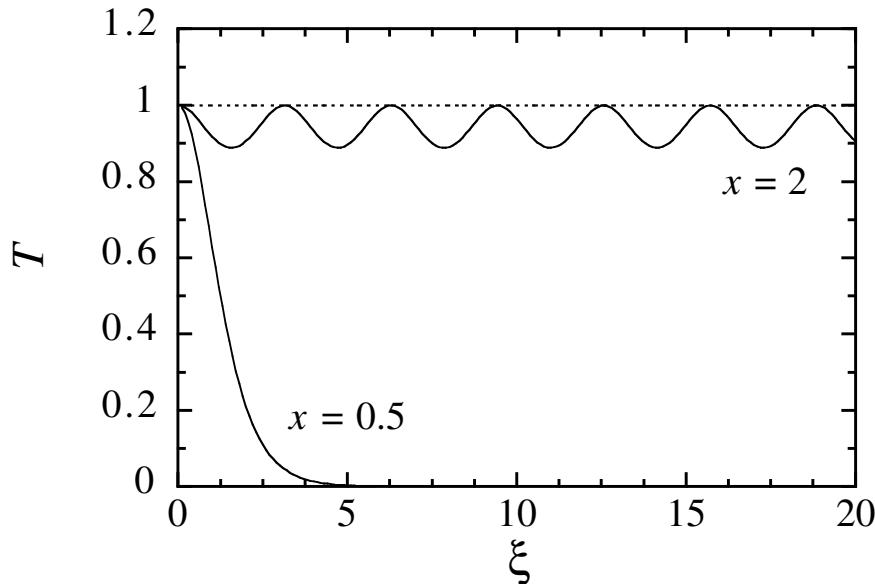


Fig. 5.15. Coefficient de transmission en fonction de la largeur de la barrière $\xi = a\sqrt{2mV_0/\hbar}$ pour deux valeurs de l'énergie $x = E/V_0$.

5.3.2 Cas $V_0 < E$

Lorsque l'énergie de la particule est plus grande que la hauteur de la barrière, l'onde reste propagative dans la barrière car l'impulsion reste réelle. La fonction d'onde qui est solution de (5.85) est alors

$$\varphi(x) = \begin{cases} A e^{+ikx} + B e^{-ikx}, & x < 0, \\ F e^{+iqx} + G e^{-iqx}, & 0 < x < a, \\ C e^{+ikx} + D e^{-ikx}, & a < x, \end{cases} \quad (5.97)$$

avec

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad \text{et} \quad q = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}. \quad (5.98)$$

La détermination des coefficients s'effectue de manière semblable au cas précédent avec $\kappa = iq$. Le coefficient de transmission est donc égal à

$$T = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{1}{1 + \left(\frac{k^2 - q^2}{2kq} \sin qa \right)^2}. \quad (5.99)$$

Pour les énergies $V_0 < E$, le coefficient de transmission oscille avec la largeur a de la barrière à cause des réflexions multiples de l'onde sur les bords de la barrière (voir fig. 5.15). Ces réflexions multiples créent des interférences.

La figure 5.16 montre le coefficient de transmission en fonction de l'énergie pour une barrière fine et une autre plus large.

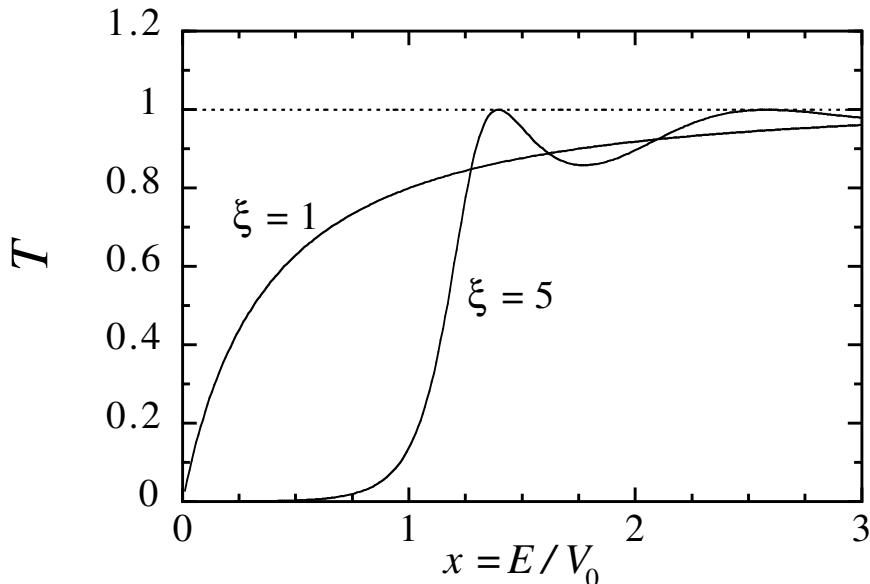


Fig. 5.16. Coefficient de transmission à travers une barrière de potentiel de largeur $\xi = a\sqrt{2mV_0}/\hbar$ en fonction de l'énergie $x = E/V_0$ de la particule quantique.

5.3.3 Cas d'une barrière générale

Nous envisageons le cas d'une barrière générale à une dimension pour laquelle l'équation de Schrödinger est

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = [E - V(x)]\varphi. \quad (5.100)$$

Notre étude d'une barrière carrée nous suggère que la solution décroissante domine lorsque la barrière est suffisamment large. Cependant, la décroissance peut en général différer d'une simple exponentielle et nous supposerons donc une fonction d'onde de la forme

$$\varphi(x) = A \exp \left[-\frac{S(x)}{\hbar} \right], \quad (5.101)$$

où A est une constante. En dérivant (5.101) successivement par rapport à x , on trouve

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{1}{\hbar} \frac{dS}{dx} \varphi, \quad (5.102)$$

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \left[\frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{dS}{dx} \right)^2 - \frac{1}{\hbar} \frac{d^2S}{dx^2} \right] \varphi. \quad (5.103)$$

Lorsque la barrière est large, la petitesse de la constante de Planck se fait sentir, $\hbar \ll S$, et le deuxième terme de (5.103) est négligeable par rapport au premier. Sous cette approximation, l'équation de Schrödinger devient

$$-\frac{1}{2m} \left(\frac{dS}{dx} \right)^2 = E - V(x), \quad (5.104)$$

dont la solution est

$$S(x) = S_0 + \int_0^x \sqrt{2m[V(x') - E]} dx' = S_0 + \int_0^x |p(x')| dx', \quad (5.105)$$

ce qui n'est rien d'autre que l'intégrale du module de l'impulsion imaginaire de la particule passant sous la barrière dans la région classiquement interdite. La fonction d'onde prend alors la forme approximative

$$\varphi(x) \simeq A \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^x \sqrt{2m[V(x') - E]} dx' \right\}. \quad (5.106)$$

Le coefficient de transmission sera estimé par le rapport entre les modules au carré de la fonction d'onde à la sortie et à l'entrée du tunnel

$$T = \frac{J_{\text{transmis}}}{J_{\text{incident}}} \simeq \frac{|\varphi(x_{\text{sort.}})|^2}{|\varphi(x_{\text{entr.}})|^2}, \quad (5.107)$$

à un préfacteur près. Ce préfacteur varie moins vite avec l'énergie que le facteur exponentiel qui est complètement décrit par (5.106). Par conséquent, la principale variation du coefficient de transmission est déjà obtenue en bonne approximation sans se soucier du préfacteur. Finalement, nous obtenons le coefficient de transmission

$$T \approx \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_{\text{entr.}}}^{x_{\text{sort.}}} \sqrt{2m[V(x') - E]} dx' \right\} \quad (5.108)$$

comme formule fondamentale décrivant l'effet tunnel en mécanique quantique.

5.4 Conséquences et applications de l'effet tunnel

5.4.1 L'effet tunnel en optique

Comme l'effet tunnel a son origine dans le caractère ondulatoire des particules quantiques, il existe un effet analogue dans le cas des ondes électromagnétiques. Cet effet apparaît lorsque l'on prend deux blocs de verre très proches l'un de l'autre et si l'on envoie un faisceau de lumière faisant un petit angle avec l'interface entre les deux blocs. L'angle doit être plus petit que l'angle critique en-dessous duquel la réfraction disparaît. D'après la loi de Snell de l'optique géométrique, la faisceau devrait être entièrement réfléchi par l'interface et rester dans le même bloc de verre. Cependant, on observe une légère transmission vers l'autre bloc si celui-ci est suffisamment proche du premier bloc (voir fig. 5.17). En effet, une onde électromagnétique évanescante s'étend dans le vide entre les deux blocs. On peut estimer sa longueur d'évanescence de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière $l \sim \lambda \sim 5000 \text{ \AA}$. Les deux blocs doivent donc être séparés par une distance plus petite que cette longueur pour faire apparaître l'effet en question: $a < l$.

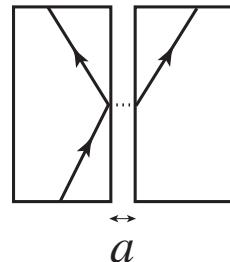


Fig. 5.17. Effet tunnel en optique.

5.4.2 Effet tunnel électronique

Comme la longueur d'onde des électrons est souvent beaucoup plus courte que celle de la lumière, l'observation de l'effet tunnel électronique a exigé des développements technologiques importants. En 1961, cet effet fut observé par I. Giaever (prix Nobel de physique 1973) pour une jonction



avec une couche d'oxyde d'aluminium de largeur

$$a \sim 50 \text{ \AA} ,$$

(voir le schéma de la jonction et du circuit de mesure sur la fig. 5.18).

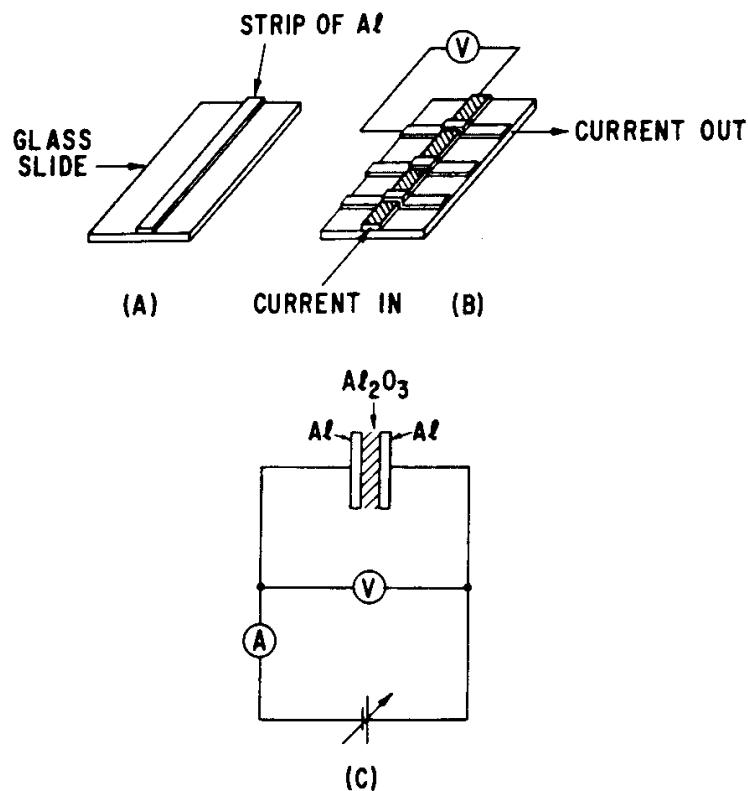


Fig. 5.18. (A) Un verre de microscope avec une couche d'aluminium déposée en bande du milieu par évaporation. Aussitôt que le film d'aluminium est exposé à l'air, une couche protectrice et isolante d'oxyde se forme à la surface de l'aluminium. L'épaisseur de cette couche dépend de facteurs comme le temps d'exposition à l'air, la température et l'humidité. (B) Après qu'une couche adéquate d'oxyde se soit formée, des bandes d'aluminium sont évaporées transversalement à la première bande, prenant ainsi la couche d'oxyde en sandwich entre les deux films de métal. Le courant passe d'un film d'aluminium à l'autre au travers de la couche d'oxyde sous une différence de potentiel variable. (C) Diagramme schématique du circuit de mesure. On mesure les caractéristiques courant-voltage d'un système de type capacitif formé de deux films d'aluminium et de la couche d'oxyde. Quand l'épaisseur de l'oxyde a environ 50 Å, un courant appréciable circule à travers l'oxyde (tiré de la réf. [5.1]).

La jonction est réalisée par évaporation d'aluminium sous une cloche à vide avec un masque (voir fig. 5.19), puis par exposition à l'air pour créer la couche d'oxyde et, ensuite, par évaporation d'une nouvelle couche d'aluminium.

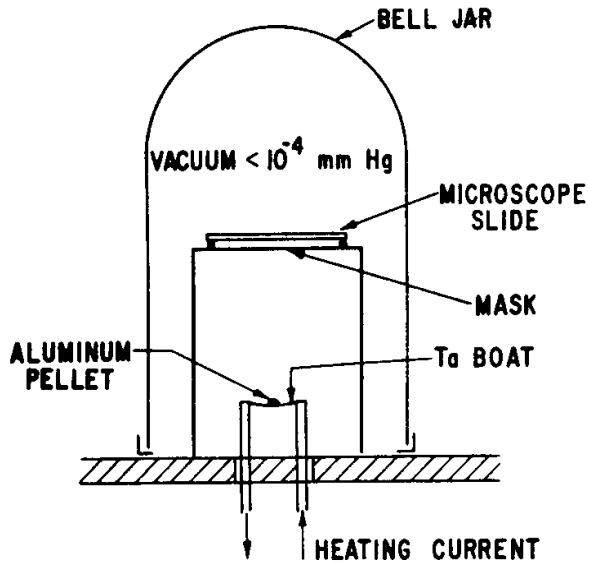


Fig. 5.19. Schéma de la cloche à vide (bell jar) pour déposer des films de métal.

Si l'aluminium (pellet) est chauffé de manière résistive dans une auge en tantalum (Ta boat), l'aluminium fond d'abord, puis bout et s'évapore. La vapeur d'aluminium se solidifie sur toutes les surfaces froides placées sur le chemin de la vapeur. Les surfaces les plus communes qui peuvent servir de substrat sont les verres de microscope (microscope slide). On peut donner la forme voulue au film d'aluminium en masquant le substrat avec un masque de métal (mask) (tiré de la réf. [5.1]).

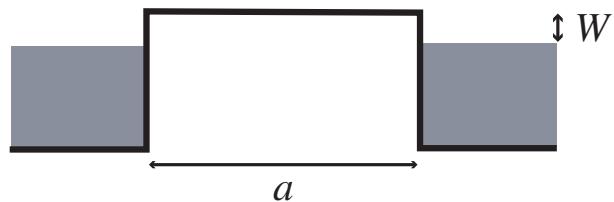


Fig. 5.20. Schéma de la barrière de potentiel vue par les électrons dans la jonction tunnel Al – Al_2O_3 – Al.

On peut modéliser le passage des électrons à travers cette jonction comme un effet tunnel sous une barrière carrée. En effet, l'oxyde d'aluminium est un isolant qui ne conduit pas les électrons car ceux-ci devraient avoir une énergie supérieure à une certaine valeur V_0 pour s'y propager. Une barrière de potentiel d'énergie égale à $W = V_0 - E$ interdit donc classiquement le passage des électrons depuis l'aluminium vers son oxyde. L'effet tunnel se produit sous cette barrière.

d'énergie. L'énergie $W = V_0 - E$ est égale au travail d'extraction des électrons depuis l'aluminium vers son oxyde (voir fig. 5.20). Si m est la masse effective des électrons dans l'oxyde, le coefficient de transmission à travers la barrière est donné par

$$T \approx \exp\left(-\frac{\sqrt{8mW}}{\hbar}a\right). \quad (5.109)$$

Le courant transmis à travers la jonction est proportionnel à ce coefficient de transmission et inversément proportionnel à la résistance R de la jonction :

$$I = \frac{\Phi}{R} \sim T \approx \exp\left(-\frac{a}{l}\right), \quad (5.110)$$

où $l = \hbar/\sqrt{8mW}$ est la longueur d'évanescence. Par conséquent, la résistance de la jonction croît exponentiellement avec la largeur de la couche d'oxyde

$$R \sim \exp\left(\frac{a}{l}\right), \quad (5.111)$$

en accord avec l'observation expérimentale de Giaever (voir fig. 5.21). Cette figure permet d'estimer la longueur d'évanescence à $l \simeq 3.9 \text{ \AA}$.

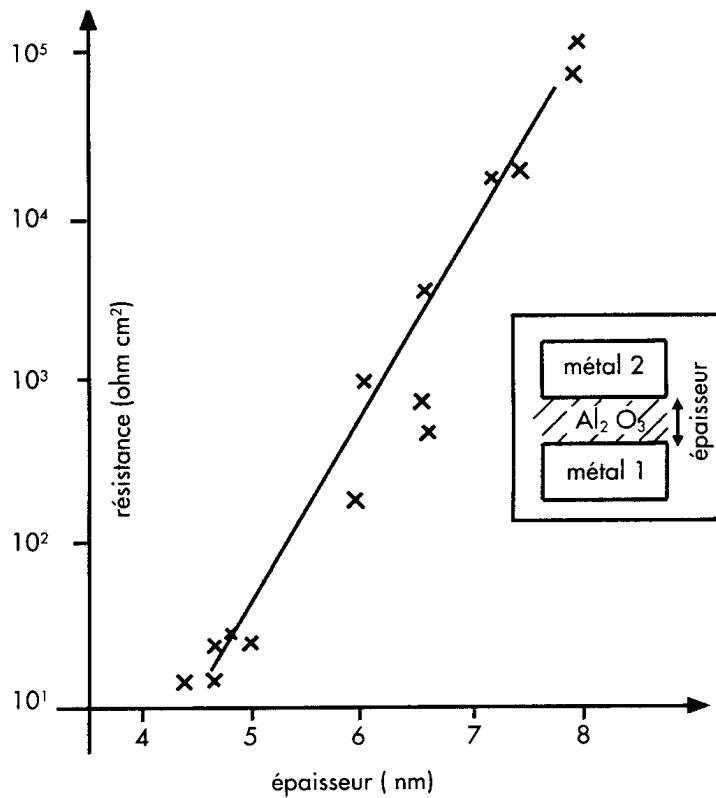


Fig. 5.21. Variation de la résistance électrique en fonction de la distance entre les deux électrodes d'une jonction tunnel (tiré de la réf. [5.2]).

5.4.3 Le microscope électronique à effet tunnel

Quand une pointe métallique de tungstène est approchée d'une surface métallique,

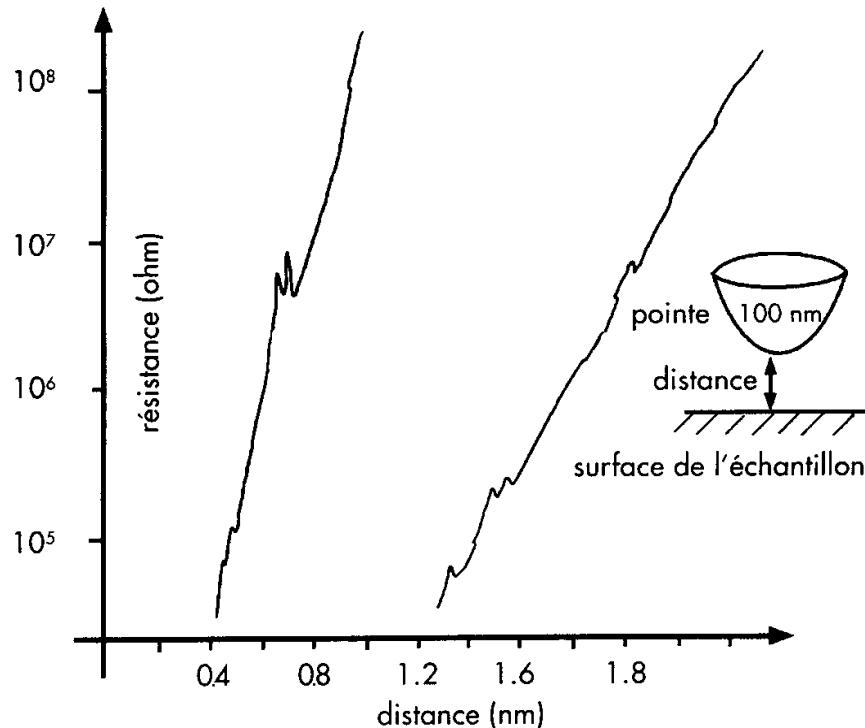


Fig. 5.22. Variation de la résistance électrique en fonction de la distance entre une pointe métallique ultrafine et une surface métallique séparée par du vide (adapté des références [1.14] et [5.3]).

un courant électrique circule dans le vide entre la pointe et la surface à des distances plus courtes que 10 \AA . Ici c'est le vide qui constitue une barrière de potentiel. La résistance électrique de ce système se comporte également de manière exponentielle selon (5.111). La figure 5.22 montre cette variation. La longueur d'évanescence est ici de l'ordre de l'Ångström.

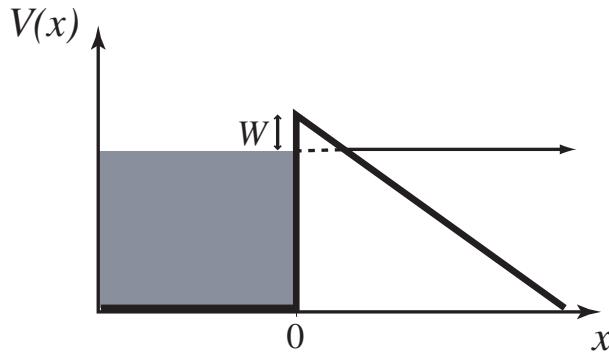
La très grande sensibilité du courant tunnel en fonction de la distance permet de contrôler la position de la pointe vis-à-vis de la surface. Un balayage de la surface par la pointe fournit alors une image en relief de la surface (voir chapitre 1). La résolution de ce microscope est assurée par la finesse de l'extrémité de la pointe de tungstène et par la localisation du courant tunnel dans le voisinage immédiat de la pointe grâce à la décroissance exponentielle de la densité électronique par rapport aux surfaces conductrices.

5.4.4 Emission froide

Si un champ électrique \mathcal{E} est établi dans le vide entre une pointe et une plaque métalliques, le potentiel d'énergie vu par un électron sera de la forme

$$V(x) = -e\mathcal{E}x + W , \quad (5.112)$$

où W est le travail d'extraction des électrons depuis la surface vers le vide (voir fig. 5.23). Grâce à l'effet tunnel, les électrons peuvent s'échapper de la surface sans devoir sauter au-dessus de la barrière de potentiel due au travail d'extraction W .



. 5.23. Energie potentielle pour un électron dans un champ électrique au voisinage d'une surface métallique.

Cet échappement d'électron peut donc se réaliser à température nulle et est un effet indépendant de la température. À température non-nulle, on notera que les électrons peuvent acquérir une énergie W à cause des fluctuations thermiques créant un courant supplémentaire qui vient s'ajouter au courant dû à l'effet tunnel. Le courant thermique supplémentaire dépend de la température. On peut estimer le courant tunnel en utilisant l'éq. (5.108) où

$$\int_0^{\frac{W}{e\mathcal{E}}} \sqrt{2m(W - e\mathcal{E}x)} dx = \frac{\sqrt{2mW^3}}{e\mathcal{E}} \int_0^1 \sqrt{1-y} dy = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2mW^3}}{e\mathcal{E}} , \quad (5.113)$$

en posant $y = e\mathcal{E}x/W$. Le coefficient de transmission est donc donné par la formule de Fowler-Nordheim

$$T \approx \exp \left(-\frac{4\sqrt{2mW^3}}{3e\mathcal{E}\hbar} \right) . \quad (5.114)$$

On insistera ici sur le fait que les électrons n'ont pas besoin d'énergie additionnelle pour traverser la barrière par effet tunnel. Dans ce passage par effet tunnel, l'énergie totale de l'électron est strictement constante. L'effet tunnel est donc en effet conservatif strictement hamiltonien.

5.4.5 Diode Esaki à effet tunnel

Dans les années soixantes, Esaki a mis au point une jonction semiconductrice très mince entre deux semiconducteurs de type *P* et *N*. Il s'agit ici d'une diode semi conductrice dans laquelle évoluent des porteurs de charges positifs et négatifs. L'effet tunnel dans la couche très mince entre les deux semiconducteurs crée une zone de résistance négative dans la courbe caractéristique courant-voltage (voir fig. 5.24) [5.4].

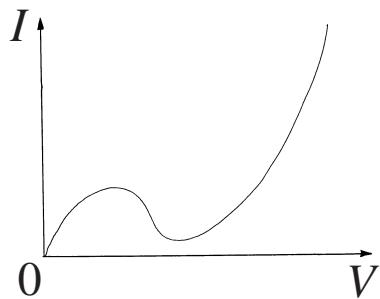


Fig. 5.24. Courbe courant-voltage d'une diode Esaki à effet tunnel.

5.4.6 Effet tunnel en physique nucléaire

L'effet tunnel permet d'expliquer la radioactivité α comme l'a montré Gamow en 1928. Cette radioactivité est un phénomène d'émission d'un noyau de ${}^4\text{He}$ par des noyaux instables. Le noyau de ${}^4\text{He}$, appelé particule α , est composé de deux protons et de deux neutrons. Sa charge est égale à $q = +2e$ de sorte que son nombre atomique est $Z = 2$ et sa masse atomique $A = 2$. La désintégration α d'un noyau père P est donc une réaction nucléaire du type

$$\text{P}(Z, A) \rightarrow \text{F}(Z_1 = Z - 2, A_1 = A - 4) + \alpha(Z_2 = 2, A_2 = 4), \quad (5.115)$$

où la charge et la masse atomique du noyau diminuent chacune de 2 unités. Comme la particule α a la même charge que le noyau fils F, ceux-ci se repoussent à cause de l'interaction coulombienne et on en déduit que la particule α doit franchir une barrière coulombienne répulsive pour sortir du noyau. L'énergie potentielle vue par la particule α est représentée sur la figure 5.25.

Au sein du noyau, la particule α est liée par l'interaction nucléaire forte de sorte que l'énergie potentielle présente une cuvette à $-V_0$:

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r < R, \\ +\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, & r > R. \end{cases} \quad (5.116)$$

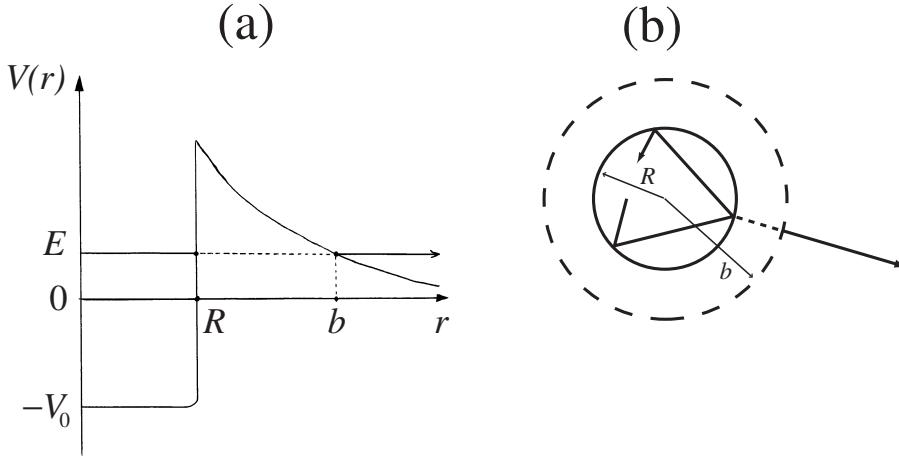


Fig. 5.25. (a) Energie potentielle effective d'une particule α se séparant du noyau fils lors d'une désintégration α . (b) Schéma du mouvement de la particule α lors de la désintégration.

Le rayon R du noyau peut être estimé en supposant qu'il forme une gouttelette de matière nucléaire dont le volume est proportionnel au nombre A de nucléons

$$R \simeq 1.5 \cdot 10^{-15} A^{1/3} \text{ m}. \quad (5.117)$$

On notera par ailleurs que le nombre de masse A est presque proportionnel à la charge Ze du noyau selon

$$A \simeq 2Z + 0.006Z^2. \quad (5.118)$$

De plus, nous remarquerons que, la particule α sort d'une désintégration α avec une énergie cinétique $E = \frac{1}{2}mv^2$ de sorte que le processus s'effectue à une énergie totale positive E dans le potentiel (5.116). Cette énergie E est de l'ordre de quelques MeV.

Ce processus se déroule essentiellement le long de la coordonnée radiale r et il est donc décrit par l'équation de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dr^2} + V(r) \varphi = E \varphi, \quad (5.119)$$

où $m = 4.0026m_u$ est la masse de la particule α si on suppose le noyau fils très lourd.

Le coefficient de transmission peut être calculé avec l'équation (5.108)

$$T \approx \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_R^b \sqrt{2m \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi \varepsilon_0 r} - E \right)} dr \right], \quad (5.120)$$

car $r = R$ est le rayon d'entrée dans la barrière et $r = b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi \varepsilon_0 E}$ est celui de sortie. Les charges électriques sont ici $Z_1 = Z - 2$ et $Z_2 = 2$.

Un calcul approché de l'intégrale dans (5.120) montre que le coefficient de transmission varie exponentiellement avec l'inverse de la vitesse de sortie de la particule α , $v = \sqrt{2E/m}$, selon

$$T \approx \exp \left[-\frac{(Z-2)e^2}{\varepsilon_0 \hbar v} \right]. \quad (5.121)$$

La très grande sensibilité de ce coefficient à l'énergie E de la particule α suggère que le temps de vie du noyau père peut varier énormément. Ce temps de vie est en effet inversément proportionnel au coefficient de transmission comme nous le verrons au chapitre suivant.

L'effet tunnel est donc ici à l'origine du passage sous la barrière coulombienne ce qui explique pourquoi la particule α peut quitter le noyau dans le phénomène de radioactivité α . Nous verrons au chapitre suivant que le coefficient de transmission (5.121) permet de comprendre quantitativement les temps de vie des noyaux radioactifs.

Exercices sur l'effet tunnel

5.1. Barrière carrée de potentiel

Calculer le coefficient de transmission T d'une particule de masse m à travers la barrière de potentiel donnée par l'équation (5.84):

- D'abord pour $0 < E < V_0$;
- Ensuite, pour $E > V_0$ par "continuation analytique" c.-à-d. en remplaçant $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar}$ par $iq = i\sqrt{2m(E - V_0)/\hbar}$;
- Enfin, représenter T en fonction de E ou de a et interpréter.

Rappel: Le coefficient de transmission est défini par

$$T = \frac{\text{flux transmis}}{\text{flux incident}}. \quad (5.122)$$

5.2. Radioactivité α

La radioactivité α est l'émission d'une particule α – qui est un noyau ${}^4\text{He}$ – par un noyau lourd

$$\text{P}(Z, A) \rightarrow \text{F}(Z_1 = Z-2, A_1 = A-4) + {}^4\text{He}(Z_2 = 2, A_2 = 4). \quad (5.123)$$

$Z = N_p$ est le nombre atomique qui est égal au nombre de protons dans le noyau et donc à la charge du noyau en unité de charge électrique e . $A = N_p + N_n$ est le nombre de masse qui est le nombre de nucléons, c'est-à-dire de protons (N_p) et de neutrons (N_n). La masse du noyau est $M =$

$N_p m_p + N_n m_n - E_{\text{liaison}}/c^2$ où E_{liaison} est l'énergie de liaison. En général, $E_{\text{liaison}} < m_u c^2$ et $m_p \simeq m_n \simeq m_u$. Les nucléons sont liés par l'interaction forte qui est de courte portée et qui agit presque également entre tous les nucléons. De la sorte, le noyau forme une espèce de petite goutte de matière nucléaire de rayon

$$R \simeq 1.5 \cdot 10^{-15} A^{1/3} \text{ m} , \quad (5.124)$$

car le volume est proportionnel au nombre A de nucléons. On notera par ailleurs que le nombre de masse est grossièrement proportionnel à la charge du noyau

$$A \simeq 2Z + 0.006Z^2 . \quad (5.125)$$

En effet, les noyaux avec trop de neutrons ou trop de protons ne sont pas stables.

Avant la désintégration, la particule α est à l'intérieur du noyau père P où elle subit une forte énergie potentielle attractive due à l'interaction nucléaire forte. Dès que la particule α est sortie du noyau, l'interaction forte n'agit plus car cette interaction est de courte portée mais la particule α subit toujours l'interaction de Coulomb qui est répulsive car la charge $Z_2 = +2$ de la particule α de même que la charge $Z_1 = +(Z - 2)$ du noyau issu de la désintégration sont toutes les deux positives. On peut donc modéliser l'énergie potentielle de la particule α comme

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 , & r < R , \\ +\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} , & r > R , \end{cases} \quad (5.126)$$

où V_0 est l'énergie de liaison de la particule α à l'intérieur du noyau et $e = 1.52 \cdot 10^{-14} \text{ kg}^{1/2} \text{ m}^{3/2} \text{ s}^{-1}$. La masse d'une particule α est $m_\alpha = 4.0026 m_u$. Typiquement, on observe que l'énergie cinétique d'une particule α est $E = (1/2)m_\alpha v^2 = 2 \text{ MeV}$ ($v = 10^7 \text{ m/s}$).

Le temps de vie du noyau peut être estimé en imaginant que la particule α effectue des collisions sur la paroi à l'intérieur du noyau. La particule rencontre la paroi environ $v_i/(2R)$ fois par seconde où $v_i = \sqrt{(2/m)(E + V_0)}$ est la vitesse à l'intérieur du noyau. A chaque collision, elle a une probabilité T de s'échapper et le temps de vie est donc

$$\tau \simeq \frac{2R}{v_i T} . \quad (5.127)$$

La demi-vie d'un isotope radioactif est le temps pris pour que sa concentration diminue de moitié: $t_{1/2} = \tau \ln 2$.

- Calculer par une intégration le coefficient de transmission de la particule α à travers la barrière de Coulomb. Développer le résultat de l'intégration en puissances de \sqrt{E} et obtenir les deux premiers termes donnant la dépendance en Z_1 et E_{MeV} .

- b. Calculer la demi-vie du noyau en année et faire une prédition numérique pour $\log_{10} t_{1/2,\text{an}}$. Expliquer la figure montrant $\log_{10} t_{1/2,\text{an}}$ en fonction de $X = C_2 - C_1 Z_1 / \sqrt{E}$ pour les différents émetteurs α .

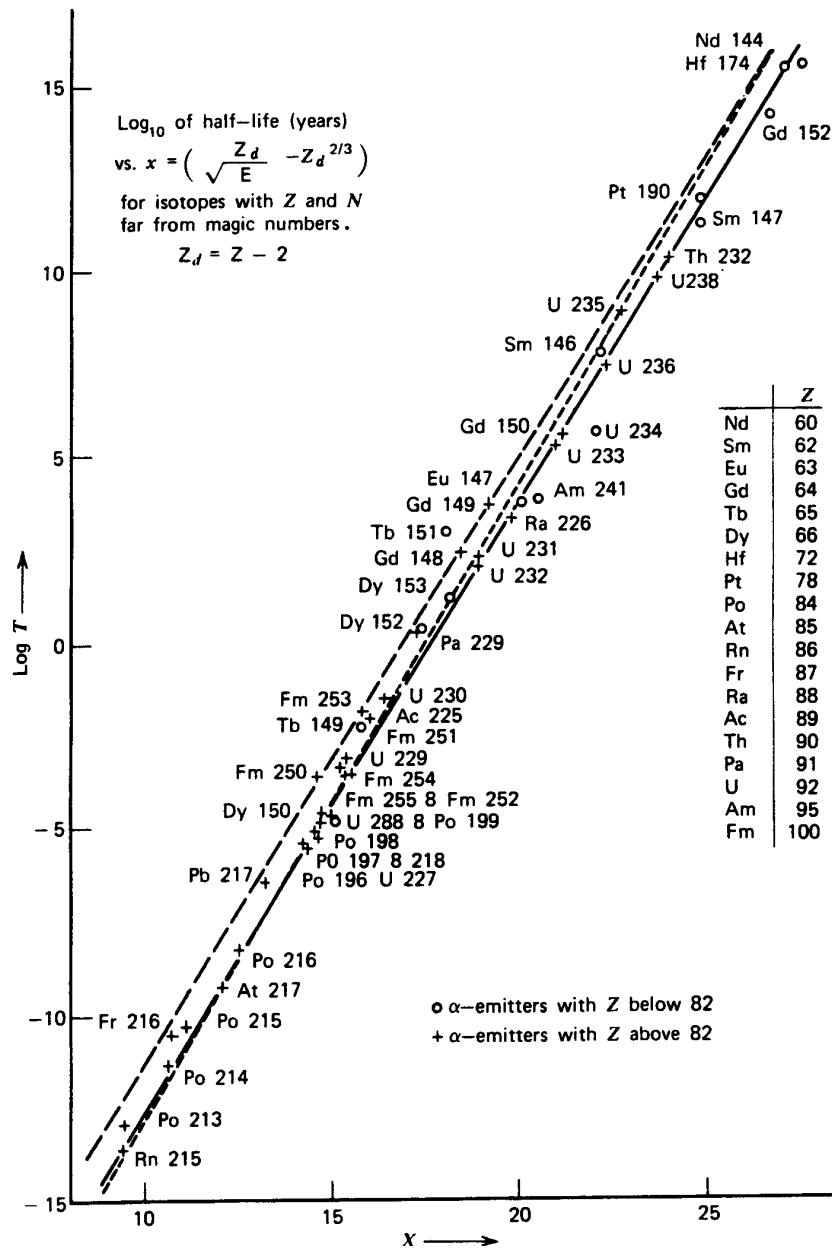


Fig. 5.26. Logarithme des demi-vies $\log_{10} T$ de noyaux instables par radioactivité α en fonction de $X = C_2 - C_1 Z_1 / \sqrt{E}$ avec $C_1 = 1.61$ et $C_2 = 28.9 + 1.6Z_1^{2/3}$ (adapté de la réf. [5.5]).

Références

- 5.1 I. Giaever, *Electron tunnelling and superconductivity*, Rev. Mod. Phys. **46** (1974) 245.
- 5.2 J. C. Fisher & I. Giaever, *Tunnelling through thin insulating layers*, J. Appl. Phys. **32** (1961) 1972.
- 5.3 G. Binning *et al.*, *Tunnelling through a controllable vacuum gap*, Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 178.
- 5.4 L. Esaki, *Long journey into tunneling*, Rev. Mod. Phys. **46** (1974) 237.
- 5.5 E. K. Hyde, I. Perlman & G. T. Seaborg, *The Nuclear Properties of the Heavy Elements*, vol. 1 (Prentice-Hall, Englewood Cliffs N. J., 1964).

Chapitre 6

ÉTATS LIÉS ET QUASI-LIÉS D'UNE PARTICULE DANS UN PUITS DE POTENTIEL

6.1 États liés et non-liés dans un puits de potentiel

Soit un potentiel indépendant du temps et tendant vers zéro à grandes distances

$$V(x) \rightarrow 0, \quad \text{pour } x \rightarrow \pm\infty. \quad (6.1)$$

On suppose que ce potentiel présente un seul puits de potentiel près de l'origine comme sur la figure 6.1.

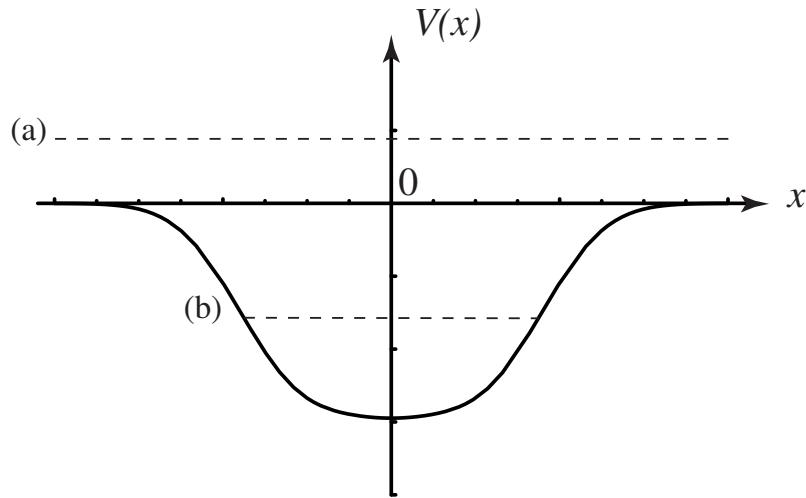


Fig. 6.1. Puits de potentiel: (a) trajectoire non-liée ($E > 0$);
(b) trajectoire liée ($E < 0$).

Une particule de masse m se déplace dans ce potentiel selon le hamiltonien

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) , \quad (6.2)$$

où p est l'impulsion de la particule.

Deux types de trajectoires classiques sont possibles:

1. Les trajectoires à énergie positive $E > 0$ pour lesquelles la particule n'est pas liée mais devient libre à grandes distances car son mouvement est asymptotiquement rectiligne et uniforme. De telles trajectoires définissent des états non-liés pour le mouvement classique.
2. Les trajectoires à énergie négative $E < 0$ pour lesquelles la particule reste liée au puits de potentiel. Ces trajectoires sont périodiques dans l'exemple présent d'un mouvement à une dimension.

Considérons ensuite le comportement quantique. Comme le potentiel est indépendant du temps, nous pouvons définir les états quantiques stationnaires qui sont donnés par les fonctions propres de l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\hat{H}\varphi = E\varphi , \quad \text{avec} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) , \quad (6.3)$$

où l'énergie E est la valeur propre correspondante. Pour notre système unidimensionnel, on notera que l'équation (6.3) peut se mettre sous la forme équivalente d'un système de deux équations différentielles ordinaires du 1er ordre et couplées:

$$\begin{cases} \frac{d\varphi(x)}{dx} = \chi(x) , \\ \frac{d\chi(x)}{dx} = \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E] \varphi(x) . \end{cases} \quad (6.4)$$

La résolution de ces équations permet de construire de proche en proche la fonction propre d'énergie E .

Dans son mouvement dans le puits de potentiel la particule rencontre deux marches de potentiel à droite et à gauche de l'origine pour le potentiel de la fig. 6.1. Ces marches sont ici à croissance douce contrairement à la marche carrée étudiée au chapitre 5. Deux cas sont possibles:

1. Lorsque l'énergie est positive ($E > 0$), l'équation aux valeurs propres (6.3) prend à grande distance la forme

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} \simeq E\varphi , \quad \text{pour} \quad x \rightarrow \pm\infty , \quad (6.5)$$

qui n'est rien d'autre que l'équation d'une particule libre dont les solutions sont les ondes planes

$$\varphi(x) \simeq_{x \rightarrow \pm\infty} A_{\pm} e^{+ikx} + B_{\pm} e^{-ikx} , \quad \text{avec} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} , \quad (6.6)$$

où les coefficients prennent les valeurs A_- et B_- pour $x \rightarrow -\infty$ et d'autres valeurs A_+ et B_+ pour $x \rightarrow +\infty$. Etant donné que l'équation (6.3) est linéaire et du deuxième ordre en x , les valeurs A_+ et B_+ sont données par des combinaisons linéaires des valeurs A_- et B_- . La densité de courant de probabilité sera en général non-nulle pour ces états:

$$J(x) \simeq_{x \rightarrow \pm\infty} \frac{\hbar k}{m} (|A_\pm|^2 - |B_\pm|^2), \quad (6.7)$$

de sorte que la particule est asymptotiquement libre. En conclusion, il s'agit d'**états stationnaires non-liés**. On remarquera l'existence de deux tels états pour chaque énergie selon que $A_- = 0$ ou $B_- = 0$, par exemple. Chaque valeur d'énergie $E > 0$ a donc une dégénérescence double pour un système unidimensionnel avec un puits de potentiel s'annulant à grande distance.

2. Lorsque l'énergie est négative ($E < 0$), la fonction d'onde $\varphi(x)$ ne se comporte pas comme une superposition d'ondes planes à grande distance mais plutôt comme une superposition d'exponentielles réelles:

$$\varphi(x) \simeq_{x \rightarrow \pm\infty} A_\pm e^{+\kappa x} + B_\pm e^{-\kappa x}, \quad \text{avec } \kappa = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}. \quad (6.8)$$

Ici aussi, la résolution de l'équation (6.3) montre que les valeurs A_+ et B_+ sont données par des combinaisons linéaires des valeurs A_- et B_- . Cette combinaison linéaire dépend de l'énergie E . Comme la fonction d'onde doit rester finie à grande distance, il faut que $A_+ = 0$ et que $B_- = 0$ de sorte que la fonction soit de carré sommable

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(x)|^2 dx < \infty. \quad (6.9)$$

Par conséquent, la fonction d'onde ne peut que décroître exponentiellement loin du puits de potentiel. La probabilité de trouver la particule loin du puits s'annule donc de sorte que nous pouvons conclure qu'une telle fonction d'onde représente un **état stationnaire lié** de la particule dans le puits. On remarquera que les deux conditions $A_+ = B_- = 0$, qui assurent que

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \varphi(x) = 0, \quad (6.10)$$

sélectionnent des valeurs discrètes $\{E_n\}$ de l'énergie parmi les valeurs classiquement possibles: $V_{\min} < E < 0$. En effet, on peut toujours imposer $B_- = 0$ qui assure que

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \varphi(x) = 0, \quad (6.11)$$

et qui fixe de plus la forme asymptotique de la fonction propre à gauche du puits:

$$\varphi(x) \simeq A_- e^{+\kappa x} \quad \text{pour } x \rightarrow -\infty. \quad (6.12)$$

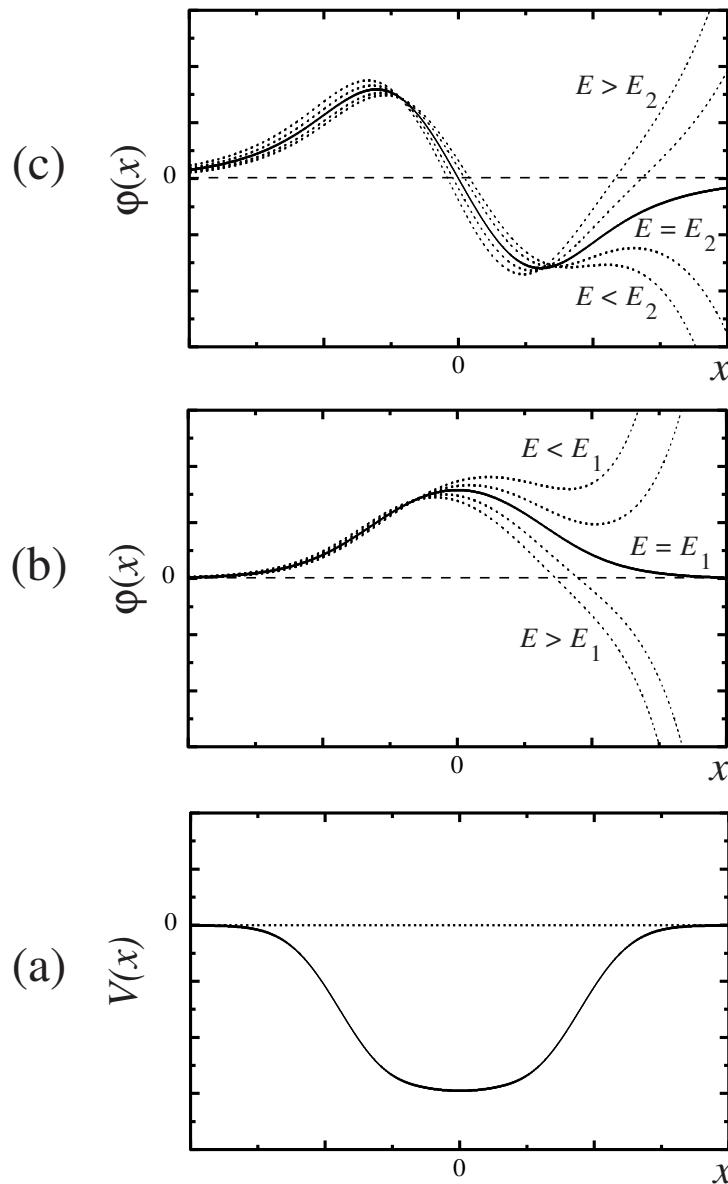


Fig. 6.2. Pour le potentiel (a), comportement de la fonction propre $\varphi(x)$ de l'équation (6.3) à des énergies E variant: (b) autour de la première valeur propre E_1 du potentiel; (c) autour de la deuxième valeur propre E_2 . Les différentes fonctions d'onde sont obtenues par intégration numérique du système des équations (6.4) à partir de la condition (6.12).

La figure 6.2 nous montre plusieurs fonctions d'onde obtenues par intégration de l'équation de Schrödinger (6.3) [ou des éqs. (6.4)] à partir de la condition (6.12) imposée à gauche du puits. Nous observons que, pour une valeur quelconque de l'énergie $E < 0$, de telles fonctions d'onde divergent

exponentiellement à droite du puits pour $x \rightarrow +\infty$. Cependant, cette divergence peut se produire vers des valeurs positives ou négatives de $\varphi(x)$ selon la valeur de l'énergie E . Il existe donc des valeurs particulières E_n de l'énergie pour lesquelles la fonction d'onde satisfait la seconde condition:

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \varphi(x) = 0 . \quad (6.13)$$

Ces valeurs particulières de l'énergie forment donc un ensemble discret $\{E_n\}$ de valeurs propres (voir fig. 6.2).

Nous envisageons maintenant l'évolution temporelle réglée par l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i \hbar \partial_t \psi = \hat{H} \psi . \quad (6.14)$$

Comme nous l'avons expliqué au chapitre 4, cette équation se résoud par la méthode de séparation des variables pour en chercher les solutions particulières de la forme

$$\psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \varphi(x) . \quad (6.15)$$

Ces solutions particulières sont les états stationnaires liés et non-liés décrits ci-dessus. Comme l'équation (6.14) est linéaire, sa solution générale est donnée par la superposition linéaire de toutes les solutions particulières

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n(x) + \sum_{j=\pm} \int_0^\infty dE c_j(E) e^{-iEt/\hbar} \varphi_{Ej}(x) , \quad (6.16)$$

où les coefficients c_n et les deux fonctions $c_\pm(E)$ sont à déterminer d'après la fonction d'onde initiale $\psi(x, t = 0)$. Les premiers termes correspondent aux états liés et les seconds aux états non-liés. L'indice $j = \pm$ est positif ou négatif selon le signe du courant de probabilité associé à φ_{Ej} pour $x \rightarrow -\infty$. Comme les états liés forment un spectre discret d'énergies propres $\{E_n\}$ nous trouvons une somme sur ces états. Par contre, toutes les énergies positives sont admissibles pour les états stationnaires non-liés de sorte que la superposition linéaire est une intégrale s'étendant sur $0 < E < \infty$. La somme sur $j = \pm$ provient de la double dégénérescence de chaque énergie $E > 0$ décrite plus haut. La fonction d'onde (6.16) est de carré sommable de sorte qu'elle peut être normalisée d'après

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1 . \quad (6.17)$$

De manière générale, un état qui est une superposition linéaire de plusieurs états stationnaires d'énergies différentes est non-stationnaire. Par exemple, la densité de probabilité de l'état

$$\psi(x, t) = c_1 e^{-iE_1 t/\hbar} \varphi_1(x) + c_2 e^{-iE_2 t/\hbar} \varphi_2(x) , \quad (6.18)$$

oscille dans le temps avec la pulsation

$$\omega = \frac{E_1 - E_2}{\hbar} , \quad (6.19)$$

pour autant que $E_1 \neq E_2$ car

$$\begin{aligned} |\psi(x, t)|^2 &= |c_1 \varphi_1(x) + c_2 e^{i\omega t} \varphi_2(x)|^2 \\ &= |c_1 \varphi_1(x)|^2 + |c_2 \varphi_2(x)|^2 \\ &\quad + 2 \operatorname{Re}[c_1 \varphi_1(x) c_2^* \varphi_2(x)] \cos \omega t \\ &\quad + 2 \operatorname{Im}[c_1 \varphi_1(x) c_2^* \varphi_2(x)] \sin \omega t . \end{aligned} \quad (6.20)$$

Lorsque $c_j(E) \neq 0$ pour $j = +$ ou $j = -$ dans l'éq. (6.16), la densité de probabilité correspondante $|\psi(x, t)|^2$ reste non-nulle à des distances arbitrairement grandes de sorte que cet état décrit en général un **état non-stationnaire et non-lié**.

Par contre, lorsque $c_+(E) = c_-(E) = 0$, la densité de probabilité $|\psi(x, t)|^2$ de (6.16) s'annule à grandes distances car chaque fonction propre $\varphi_n(x)$ s'annule pour $x \rightarrow \pm\infty$. Dans ce cas, la superposition (6.16) décrit un **état non-stationnaire lié**, car la particule reste localisée en probabilité près du puits de potentiel.

6.2 Puits carré infini

Pour illustrer la formation d'un spectre discret d'états liés, nous considérons un puits carré infiniment profond. Nous placerons le minimum du potentiel à l'énergie nulle et nous prendrons des marches de potentiel infiniment élevées de part et d'autre d'une région de longueur L

$$V(x) = \begin{cases} +\infty , & x < -\frac{L}{2} , \\ 0 , & -\frac{L}{2} < x < +\frac{L}{2} , \\ +\infty , & +\frac{L}{2} < x , \end{cases} \quad (6.21)$$

(voir fig. 6.3a). Comme les marches de potentiel qui délimitent le puits sont infiniment élevées ($V_0 = \infty$), la longueur d'évanescence $l = \hbar/\sqrt{8m(|V_0| - E)}$ d'une fonction d'onde stationnaire d'énergie E s'annule de sorte que la décroissance de cette fonction d'onde est telle que la fonction d'onde s'annule en dehors de l'intervalle $-\frac{L}{2} < x < +\frac{L}{2}$:

$$\varphi\left(x = -\frac{L}{2}\right) = \varphi\left(x = +\frac{L}{2}\right) = 0 . \quad (6.22)$$

Ces conditions aux bords sont appelées les conditions aux bords de Dirichlet et les solutions de l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}\varphi = E\varphi , \quad (6.23)$$

doivent y satisfaire.

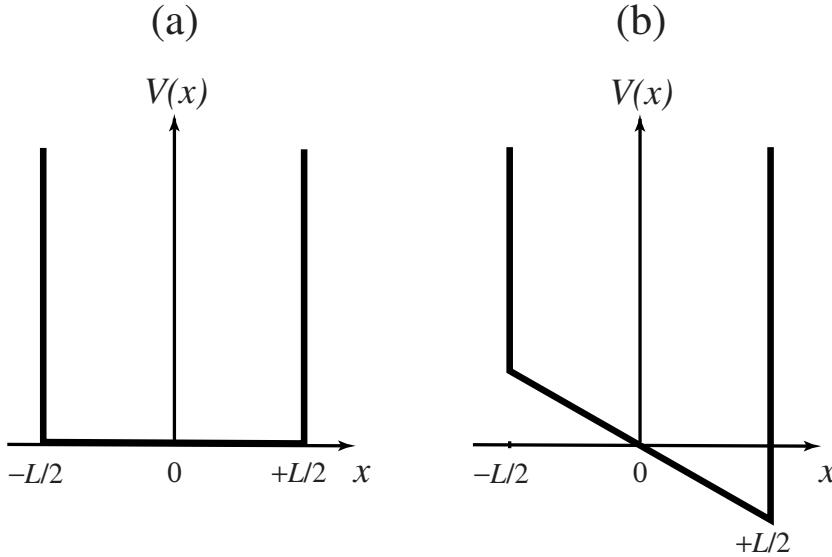


Fig. 6.3. (a) Puits carré infini (6.21) sans champ électrique.
(b) Puits carré infini (6.83) avec champ électrique.

Pour le puits carré infini (6.21), cette équation prend la forme

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = E\varphi, \quad \left(-\frac{L}{2} < x < +\frac{L}{2} \right), \quad (6.24)$$

dont les solutions sont les ondes planes

$$\varphi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}, \quad \text{avec} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (6.25)$$

Les conditions aux bords (6.22) imposent que

$$\begin{cases} \varphi(+\frac{L}{2}) = A e^{+\frac{ikL}{2}} + B e^{-\frac{ikL}{2}} = 0, \\ \varphi(-\frac{L}{2}) = A e^{-\frac{ikL}{2}} + B e^{+\frac{ikL}{2}} = 0. \end{cases} \quad (6.26)$$

Ce système linéaire homogène admet des solutions (A, B) non-nulles sous la condition que son déterminant caractéristique s'annule:

$$\begin{vmatrix} e^{+\frac{ikL}{2}} & e^{-\frac{ikL}{2}} \\ e^{-\frac{ikL}{2}} & e^{+\frac{ikL}{2}} \end{vmatrix} = \exp(+ikL) - \exp(-ikL) = 2i \sin kL = 0. \quad (6.27)$$

Les valeurs de k admissibles sont donc

$$k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad \text{avec} \quad n \text{ entier}. \quad (6.28)$$

Les fonctions propres sont alors

$$\varphi_n(x) = A [e^{ik_n x} + (-1)^{n+1} e^{-ik_n x}], \quad (6.29)$$

c'est-à-dire

$$\varphi_n(x) = \begin{cases} 2A \cos k_n x & n = 1, 3, 5, 7, \dots \\ 2iA \sin k_n x & n = 2, 4, 6, 8, \dots \end{cases} \quad (6.30)$$

La valeur $n = 0$ n'est pas admissible car $\varphi_0(x) = 0$ dans ce cas, ce qui n'est pas possible pour une fonction propre. En effet, la probabilité que la particule soit sur cet état s'annule identiquement:

$$\int_{-L/2}^{+L/2} |\varphi_0(x)|^2 dx = 0. \quad (6.31)$$

On remarquera de même que les entiers $n = \pm|n|$ correspondent au même état. Les valeurs propres d'énergie sont donc données par

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi\hbar}{L} \right)^2 \quad n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots \quad (6.32)$$

qui forment bien un spectre discret d'énergies.

La fonction d'onde de chaque état doit correspondre à un état sur lequel la particule se trouve avec 100% de probabilité. Par conséquent, les fonctions d'ondes doivent être normalisées selon

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi_n(x)|^2 dx = \int_{-L/2}^{+L/2} |\varphi_n(x)|^2 dx = 1, \quad (6.33)$$

ce qui permet de déterminer la valeur des coefficients A dans (6.30). Ces coefficients sont déterminés à une phase près. Un changement de phase ne modifie pas l'état de la particule car la densité de probabilité ainsi que les valeurs moyennes de toutes les observables physiques restent inchangées sous un changement global de la phase de la fonction d'onde:

$$\text{changement global de phase } \begin{cases} \psi & \rightarrow e^{i\theta}\psi \\ |\psi|^2 & \rightarrow e^{-i\theta}\psi^*\psi e^{i\theta} = |\psi|^2 \\ \langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi dx & \rightarrow \int e^{-i\theta}\psi^* \hat{A} \psi e^{i\theta} dx = \langle A \rangle \end{cases} \quad (6.34)$$

En conséquence, les fonctions propres normalisées sont

$$\varphi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{n\pi x}{L} & n = 1, 3, 5, 7, \dots \\ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} & n = 2, 4, 6, 8, \dots \end{cases} \quad (6.35)$$

Il est important d'observer que ces fonctions propres sont orthogonales (et même orthonormées) vis-à-vis du **produit scalaire** défini par

$$\langle \phi | \psi \rangle \equiv \int_{-L/2}^{+L/2} \phi^*(x) \psi(x) dx. \quad (6.36)$$

Ce produit scalaire est une généralisation à des espaces de fonctions du produit scalaire sur des espaces vectoriels de dimension finie sur les nombres complexes. En effet, on peut discréteriser l'axe de la variable selon $x = (j - 1/2)\Delta x - L/2$ avec $j = 1, 2, \dots, N$ où N est l'entier le plus proche de $\frac{L}{\Delta x} + \frac{1}{2}$. Le produit scalaire (6.36) prend alors la valeur approximative

$$\langle \phi | \psi \rangle \simeq \sum_{j=1}^N u_j^* v_j \quad (6.37)$$

avec $u_j = \phi(j\Delta x)\sqrt{\Delta x}$ et $v_j = \psi(j\Delta x)\sqrt{\Delta x}$. Sous la forme approximative (6.37), l'analogie est évidente avec un espace vectoriel de dimension N sur les nombres complexes où $\{u_j\}_{j=1}^N$ et $\{v_j\}_{j=1}^N$ sont les vecteurs.

L'orthonormalité des fonctions propres (6.35) se vérifie comme suit: si m et n sont des entiers impairs,

$$\begin{aligned} \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle &= \int_{-L/2}^{+L/2} \varphi_m^*(x) \varphi_n(x) dx \\ &= \frac{2}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} \cos \frac{m\pi x}{L} \cos \frac{n\pi x}{L} dx \\ &= \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} \left[\cos \frac{(m+n)\pi x}{L} + \cos \frac{(m-n)\pi x}{L} \right] dx \\ &= \frac{1}{L} \left[\frac{L}{\pi(m+n)} \sin \frac{(m+n)\pi x}{L} + \frac{L}{\pi(m-n)} \sin \frac{(m-n)\pi x}{L} \right]_{-L/2}^{+L/2} \\ &= \frac{2}{\pi(m+n)} \sin \frac{(m+n)\pi}{2} + \frac{2}{\pi(m-n)} \sin \frac{(m-n)\pi}{2} \\ &= \begin{cases} 0, & \text{si } m \neq n, \\ 1, & \text{si } m = n, \end{cases} \end{aligned} \quad (6.38)$$

car m et n étant impairs, leur somme et leur différence sont paires de sorte que les arguments des sinus sont des multiples de π et les sinus s'annulent. Un calcul semblable s'effectue dans les autres cas, ce qui confirme l'orthonormalité

$$\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \delta_{mn} \quad (6.39)$$

où δ_{mn} est appelé un *delta de Kronecker* défini par

$$\delta_{mn} \equiv \begin{cases} 1, & \text{si } m = n, \\ 0, & \text{si } m \neq n. \end{cases} \quad (6.40)$$

Remarque: Les fonctions propres (6.35) sont paires ou impaires sous l'inversion spatiale $x \rightarrow -x$. L'inversion spatiale agit sur chaque fonction d'onde $\varphi(x)$ selon l'**opérateur de parité**

$$\hat{\Pi}\varphi(x) \equiv \varphi(-x). \quad (6.41)$$

Or le potentiel $V(x)$ est une fonction paire de x car

$$V(x) = V(-x). \quad (6.42)$$

Cette symétrie du potentiel sous la parité a pour conséquence très générale que si $\varphi(x)$ est une fonction propre de l'opérateur hamiltonien

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (6.43)$$

alors $\hat{\Pi}\varphi(x)$ est aussi une fonction propre correspondant à la même énergie. En effet, si

$$\hat{H}\varphi(x) = E\varphi(x) \quad (6.44)$$

alors

$$\hat{\Pi}\hat{H}\varphi(x) = E\hat{\Pi}\varphi(x) \quad (6.45)$$

et

$$\hat{H}\hat{\Pi}\varphi(x) = E\hat{\Pi}\varphi(x) \quad (6.46)$$

car la symétrie de parité du potentiel $V(x)$ implique que

$$\begin{aligned} \hat{\Pi}\hat{H}\varphi(x) &= \hat{\Pi} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2}(x) + V(x)\varphi(x) \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(-x) + V(-x)\varphi(-x) \\ &= \hat{H}\hat{\Pi}\varphi(x), \end{aligned} \quad (6.47)$$

c'est-à-dire que l'opérateur de parité commute avec l'opérateur hamiltonien

$$\hat{\Pi}\hat{H} = \hat{H}\hat{\Pi} \quad (6.48)$$

Or dans le puits carré infini, aucune valeur propre d'énergie n'est dégénérée. Si $\varphi(x)$ et $\hat{\Pi}\varphi(x)$ correspondent à la même valeur propre, elles doivent être proportionnelles l'une à l'autre

$$\hat{\Pi}\varphi(x) = \lambda\varphi(x), \quad (6.49)$$

c'est-à-dire que $\varphi(x)$ est une fonction propre de l'opérateur de parité. Comme $\hat{\Pi}^2 = \hat{I}$, la valeur propre λ doit satisfaire $\lambda^2 = 1$ de sorte que $\lambda = \pm 1$. $\lambda = +1$ signifie que la fonction est paire puisque $\varphi(-x) = \varphi(x)$, alors que $\lambda = -1$ signifie qu'elle est impaire, $\varphi(-x) = -\varphi(x)$. La symétrie de parité et la non-dégénérescence des énergies propres impliquent donc que les fonctions propres de \hat{H} sont des fonctions paires ou impaires de x ("ou" exclusif). Les arguments de symétrie sont très utilisés car ils simplifient les calculs et permettent de classer les fonctions propres. Ici il suffit de connaître la fonction propre $\varphi(x)$ sur le demi-axe $0 < x < \infty$ et sa parité $\lambda = \pm 1$ pour pouvoir obtenir la fonction propre sur l'axe entier selon $\varphi(-x) = \hat{\Pi}\varphi(x) = \lambda\varphi(x)$ avec $x > 0$.

La solution générale de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \partial_t \psi = \hat{H} \psi, \quad (6.50)$$

dans un potentiel indépendant du temps est donnée par une superposition linéaire de tous les états stationnaires. Comme tous ces états sont liés dans un puits carré infini, nous obtenons

$$\psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n(x). \quad (6.51)$$

Nous observons que les conditions aux bords de Dirichlet (6.22) sont satisfaites à tout instant t

$$\psi\left(x = -\frac{L}{2}, t\right) = \psi\left(x = +\frac{L}{2}, t\right) = 0. \quad (6.52)$$

Les coefficients jusqu'ici inconnus c_n peuvent être déterminés à partir de la fonction d'onde initiale que l'on suppose connue *a priori*

$$\psi_0(x) = \psi(x, t = 0) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \varphi_n(x). \quad (6.53)$$

En effet, l'orthonormalité des fonctions propres nous permet d'écrire

$$\begin{aligned} \langle \varphi_m | \psi_0 \rangle &= \sum_{n=1}^{\infty} c_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} c_n \delta_{mn} \\ &= c_m, \end{aligned} \quad (6.54)$$

ce qui nous montre que chaque coefficient c_m est donné très simplement par le produit scalaire de la fonction d'onde initiale ψ_0 avec la fonction propre φ_m . Nous obtenons ainsi

$$\begin{aligned} \psi_0(x) &= \sum_{n=1}^{\infty} \langle \varphi_n | \psi_0 \rangle \varphi_n(x) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n(x) \int_{-L/2}^{+L/2} dy \varphi_n^*(y) \psi_0(y). \end{aligned} \quad (6.55)$$

En conséquence,

$$\sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n(x) \varphi_n^*(y) = \delta(x - y), \quad (6.56)$$

exprime le fait que toute fonction d'onde $\psi_0(x)$ peut se développer en série sur les fonctions propres φ_n . L'équation (6.56) est appelée une **relation de complétude ou relation de fermeture**. Si la série dans le membre de gauche de (6.56) est bien égale à la distribution de Dirac $\delta(x - y)$, il est donc possible

de développer toute fonction $\psi_0(x)$ définie sur l'intervalle $-L/2 < x < +L/2$ et satisfaisant aux conditions aux bords de Dirichlet (6.52) sur les fonctions propres $\{\varphi_n(x)\}_{n=1}^{\infty}$. Dans ce sens, l'ensemble de ces fonctions propres forme une **base orthonormée** de l'espace des fonctions définies sur $-L/2 < x < +L/2$ et satisfaisant (6.52). Cette notion généralise aux espaces de fonctions la notion de base orthonormée d'un espace euclidien. On remarquera que, dans l'exemple du puits carré infini, la série (6.55) n'est rien d'autre qu'une série de Fourier. Pour un potentiel non-trivial, nous aurions une généralisation de la série de Fourier.

6.3 Espace de Hilbert

Au XIXe siècle, de nombreux problèmes aux valeurs propres ont été découverts pour des équations aux dérivées partielles, notamment en acoustique et en théorie de la chaleur. De l'étude de ces nombreux exemples est née la notion d'espace de Hilbert du nom du mathématicien allemand David Hilbert (1862 - 1943) qui développa l'École de Göttingen de mathématiques qui elle-même eut une influence considérable - sinon déterminante - sur le développement de la mécanique quantique.

De manière générale, les solutions d'une équation aux dérivées partielles appartiennent à un espace de fonctions qui est de dimension infinie. C'est dans ce cadre que s'introduit la définition:

espace de Hilbert = espace euclidien, de dimension infinie et complet

Un espace euclidien est un espace vectoriel muni d'une distance. Comme une distance $d(\phi, \psi)$ peut être définie à partir d'une norme $\|\psi\|$ selon

$$d(\phi, \psi) \equiv \|\phi - \psi\| , \quad (6.57)$$

et qu'une norme peut toujours se définir à partir d'un produit scalaire $\langle \phi | \psi \rangle$ selon

$$\|\psi\| \equiv \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle} , \quad (6.58)$$

il suffit de munir un espace vectoriel d'un produit scalaire pour définir un espace euclidien.

Un espace vectoriel peut se définir sur les nombres réels ou sur les nombres complexes. C'est ce dernier cas dont nous avons besoin en mécanique quantique. Ainsi nous avons la définition d'un **espace vectoriel \mathcal{H} sur les complexes**:

Si $\psi_1, \psi_2 \in \mathcal{H}$ et si $c_1, c_2 \in \mathbb{C}$, alors

$$c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \in \mathcal{H} . \quad (6.59)$$

Un **produit scalaire** est une application qui associe un nombre complexe à toute paire de vecteurs:

$$\psi, \phi \in \mathcal{H} \longrightarrow \langle \phi | \psi \rangle \in \mathbb{C} , \quad (6.60)$$

et qui satisfait aux propriétés:

$$(1) \quad \langle \phi | \psi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle^*, \quad (6.61)$$

$$(2) \quad \langle \phi | a_1\psi_1 + a_2\psi_2 \rangle = a_1\langle \phi | \psi_1 \rangle + a_2\langle \phi | \psi_2 \rangle, \quad (6.62)$$

$$\langle b_1\phi_1 + b_2\phi_2 | \psi \rangle = b_1^*\langle \phi_1 | \psi \rangle + b_2^*\langle \phi_2 | \psi \rangle, \quad (6.63)$$

$$(3) \quad \langle \psi | \psi \rangle \geq 0, \quad \text{et} \quad \langle \psi | \psi \rangle = 0 \quad \text{ssi} \quad \psi = 0. \quad (6.64)$$

L'équation (6.62) nous montre que le produit scalaire est linéaire à droite mais antilinéaire à gauche [en accord avec la propriété (1)]. La propriété (3) assure que le produit scalaire d'un vecteur avec lui-même est toujours un nombre réel positif ou nul. Ce dernier cas se produit si et seulement si le vecteur en question est identiquement nul.

La norme (6.58) sera toujours définie car l'argument de la racine carrée est toujours non-négatif grâce à la propriété (3). De manière générale, une **norme** est une application de l'espace vectoriel sur les nombres réels:

$$\psi \in \mathcal{H} \longrightarrow \|\psi\| \in \mathbb{R}, \quad (6.65)$$

telle que :

$$(1) \quad \|\psi\| \geq 0, \quad \text{et} \quad \|\psi\| = 0 \quad \text{ssi} \quad \psi = 0, \quad (6.66)$$

$$(2) \quad \|\phi + \psi\| \leq \|\phi\| + \|\psi\| \quad (\text{inégalité de Minkowski}), \quad (6.67)$$

$$(3) \quad \|c\phi\| = |c| \|\phi\|. \quad (6.68)$$

Une **distance** (ou **métrique**) entre deux vecteurs ϕ et ψ est un nombre réel:

$$\phi, \psi \in \mathcal{H} \longrightarrow d(\phi, \psi) \in \mathbb{R}. \quad (6.69)$$

tel que

$$(1) \quad d(\phi, \psi) \geq 0, \quad \text{et} \quad d(\phi, \psi) = 0 \quad \text{ssi} \quad \phi = \psi, \quad (6.70)$$

$$(2) \quad d(\phi, \psi) = d(\psi, \phi), \quad (6.71)$$

$$(3) \quad \forall \chi \in \mathcal{H}: d(\phi, \psi) \leq d(\phi, \chi) + d(\chi, \psi) \quad (\text{inégalité triangulaire}). \quad (6.72)$$

Un espace vectoriel est de **dimension infinie** ssi il existe une suite arbitrairement longue de vecteurs $\psi_n \in \mathcal{H}$ qui sont tous linéairement indépendants entre eux:

$$\forall N \in \mathbb{N}, \exists \{\psi_n\}_{n=1}^N: \sum_{n=1}^N c_n \psi_n = 0 \implies c_1 = c_2 = \dots = c_N = 0. \quad (6.73)$$

Pour définir un espace métrique (ou euclidien) **complet** vis-à-vis de la distance $d(\phi, \psi)$, on introduit la notion de **suite de Cauchy**:

Une suite infinie $\{\psi_n\}_{n=1}^{\infty}$ de vecteurs $\psi_n \in \mathcal{H}$ est une suite de Cauchy ssi

$$\forall \epsilon > 0, \quad \exists N_{\epsilon} \in \mathbb{N} : d(\psi_m, \psi_n) < \epsilon, \quad \forall m > n > N_{\epsilon}. \quad (6.74)$$

On dira que:

Un espace métrique (ou euclidien) est complet ssi toute suite de Cauchy est convergente dans l'espace, c'est-à-dire que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \psi_n \in \mathcal{H}. \quad (6.75)$$

Un exemple d'espace de Hilbert est celui des fonctions d'onde d'une particule dans un puits carré infini. Il s'agit de l'ensemble des fonctions de carré sommable vis-à-vis de l'intégration dx sur l'intervalle $-L/2 < x < +L/2$ et muni du produit scalaire (6.36):

$$\mathcal{H} = \mathcal{L}^2([-L/2, +L/2], dx). \quad (6.76)$$

On notera que les fonctions d'un espace de Hilbert ne sont pas nécessairement continues ou différentiables. Par exemple, la fonction

$$\psi(x) = \begin{cases} 0, & \text{pour } -\frac{L}{2} < x < 0, \\ 1, & \text{pour } 0 < x < +\frac{L}{2}, \end{cases} \quad (6.77)$$

appartient à l'espace de Hilbert (6.76). La fonction (6.77) se décompose sur la base des fonctions (6.35) qui est une base orthonormée complète de l'espace de Hilbert (6.76).

Un autre exemple d'espace de Hilbert est celui des suites infinies $\mathbf{a} = \{a_n\}_{n=1}^{\infty}$ de nombres complexes $a_n \in \mathbb{C}$ qui sont de carré sommable, c'est-à-dire telles que

$$\sum_{n=1}^{\infty} |a_n|^2 < \infty. \quad (6.78)$$

Cet espace de Hilbert noté ℓ^2 est défini avec le produit scalaire

$$\langle \mathbf{b} | \mathbf{a} \rangle_{\ell^2} = \sum_{n=1}^{\infty} b_n^* a_n. \quad (6.79)$$

L'espace de Hilbert \mathcal{H} (6.76) est équivalent à l'espace de Hilbert ℓ^2 car on associe une suite $\{a_n\}_{n=1}^{\infty}$ à toute fonction $\psi \in \mathcal{H}$ en la décomposant sur la base orthonormée des fonctions propres $\{\varphi_n(x)\}_{n=1}^{\infty}$ selon

$$\psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \varphi_n(x). \quad (6.80)$$

Les deux produits scalaires sont égaux d'après

$$\langle \phi | \psi \rangle_{\mathcal{H}} = \left\langle \sum_{m=1}^{\infty} b_m \varphi_m \middle| \sum_{n=1}^{\infty} a_n \varphi_n \right\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} b_n^* a_n = \langle \mathbf{b} | \mathbf{a} \rangle_{\ell^2}. \quad (6.81)$$

D'autres exemples d'espaces de Hilbert seront présentés plus loin dans le cours.

Comme les fonctions d'un espace de Hilbert \mathcal{H} ne sont en général ni continues, ni différentiables, il y a lieu d'introduire la notion de **domaine de définition** pour chaque opérateur faisant intervenir des dérivées partielles par rapport aux variables des fonctions de \mathcal{H} . Par exemple, l'opérateur hamiltonien $\hat{H} = -(\hbar^2/2m)(d/dx)^2$ possède le domaine de définition

$$\mathcal{D} = \left\{ \psi \in \mathcal{H} : \psi \text{ et } \frac{d\psi}{dx} \text{ sont continues et } \frac{d^2\psi}{dx^2} \in \mathcal{H} \right\}, \quad (6.82)$$

de sorte que l'image du domaine de définition appartient encore à l'espace de Hilbert: $\hat{H}\mathcal{D}(\hat{H}) \in \mathcal{H}$. Il suffit que le domaine de définition $\mathcal{D}(\hat{H})$ d'un opérateur \hat{H} soit dense sur \mathcal{H} pour garantir la consistante des hypothèses, c'est-à-dire qu'il existe une fonction de $\mathcal{D}(\hat{H})$ arbitrairement près de toute fonction de \mathcal{H} au sens de la métrique.

Nous n'utiliserons pas dans ce cours les subtilités de l'analyse fonctionnelle mais seulement le fait que *l'espace des états quantiques d'un système est un espace vectoriel muni d'un produit scalaire*.

6.4 Matrice hamiltonienne et évolution temporelle

Comme les fonctions propres $\varphi_n(x)$ du puits carré infini forment une base orthonormée d'un espace de Hilbert, nous pouvons décomposer la fonction d'onde sur cette base et en étudier l'évolution temporelle.

Considérons par exemple une particule de charge électrique q dans un puits carré infini avec un champ électrique $\mathcal{E}(t)$ qui varie éventuellement dans le temps. Le potentiel est

$$V(x) = \begin{cases} +\infty, & \text{si } x < -\frac{L}{2}, \\ -q\mathcal{E}(t)x, & \text{si } -\frac{L}{2} < x < +\frac{L}{2}, \\ +\infty, & \text{si } x > +\frac{L}{2}, \end{cases} \quad (6.83)$$

(voir fig. 6.3b).

Comme le potentiel est infini en $|x| > L/2$, la fonction d'onde doit satisfaire les mêmes conditions aux bords de Dirichlet (6.52) qu'en l'absence de champ électrique. L'espace de Hilbert du système (6.83) est donc le même (6.76) que précédemment.

La fonction d'onde décrivant l'état quantique de la particule évolue dans le temps selon l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \partial_t \psi = \hat{H} \psi \quad (6.84)$$

On décompose cette fonction d'onde sur la base orthonormée des fonctions propres $\{\varphi_n\}$ du hamiltonien en l'absence de champ électrique:

$$\psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n(t) \varphi_n(x). \quad (6.85)$$

En remplaçant dans l'équation de Schrödinger (6.84), on trouve

$$i\hbar \sum_{n=1}^{\infty} \frac{da_n}{dt} \varphi_n = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \hat{H} \varphi_n. \quad (6.86)$$

En prenant le produit scalaire de cette équation avec une fonction quelconque φ_m de la base on trouve

$$i\hbar \frac{da_m}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} \langle \varphi_m | \hat{H} \varphi_n \rangle a_n. \quad (6.87)$$

De la sorte nous avons introduit la matrice hamiltonienne \mathbf{H} dont les éléments sont

$$H_{mn} = \langle \varphi_m | \hat{H} \varphi_n \rangle = H_{nm}^*. \quad (6.88)$$

Comme nous savons que l'opérateur hamiltonien est hermitien la matrice hamiltonienne est aussi hermitienne. Sous forme matricielle, l'équation (6.87) se réécrit sous la forme

$$i\hbar \frac{d\mathbf{a}}{dt} = \mathbf{H} \cdot \mathbf{a}, \quad (6.89)$$

qui est l'équation de Schrödinger sur l'espace de Hilbert ℓ^2 des suites infinies $\mathbf{a} = \{a_n\}_{n=1}^{\infty}$ de nombres complexes. Il s'agit d'un système infini d'équations différentielles ordinaires couplées qui déterminent l'évolution temporelle des coefficients $a_n(t)$ du développement (6.85).

Lorsque le hamiltonien est indépendant du temps, le système (6.89) admet des solutions particulières qui sont les états stationnaires

$$\mathbf{a}(t) = e^{-iEt/\hbar} \mathbf{c}, \quad (6.90)$$

où les coefficients $\mathbf{c} = \{c_n\}_{n=1}^{\infty}$ et l'énergie E sont les solutions du problème aux valeurs propres pour la matrice hamiltonienne

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{c} = E \mathbf{c} \quad (6.91)$$

ou encore

$$\sum_{n=1}^{\infty} H_{mn} c_n = E c_m. \quad (6.92)$$

Si les éléments de matrice décroissent suffisamment vite lorsque $m, n \rightarrow \infty$, on peut espérer obtenir des approximations des valeurs propres E en tronquant la matrice hamiltonienne infinie en une matrice finie $N \times N$. Les N valeurs propres réelles de cette matrice constituerait une approximation des N premières valeurs propres de la matrice hamiltonienne infinie \mathbf{H} . On peut espérer que l'approximation s'améliore lorsque N augmente.

6.5 Évolution temporelle et propagateur

Considérons un hamiltonien indépendant du temps et dont tous les états sont liés comme dans le puits carré infini. Les fonctions propres de ce hamiltonien définissent les états stationnaires liés

$$\hat{H}\varphi_n = E_n \varphi_n , \quad (6.93)$$

qui permettent de décomposer la solution générale de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \partial_t \psi = \hat{H} \psi , \quad (6.94)$$

sous la forme de la série

$$\psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n(x) . \quad (6.95)$$

Comme nous l'expliquions à la section 6.2, les coefficients c_n se déterminent en termes de la fonction d'onde $\psi_0(x)$ au temps initial selon (6.54) de sorte que la solution (6.95) devient

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \sum_{n=1}^{\infty} \langle \varphi_n | \psi_0 \rangle e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n(x) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} \int dy \varphi_n^*(y) \psi_0(y) , \end{aligned} \quad (6.96)$$

c'est-à-dire

$$\psi(x, t) = \int dy K(x, y; t) \psi_0(y) , \quad (6.97)$$

où l'on a défini le **propagateur**:

$$K(x, y; t) = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n^*(y) . \quad (6.98)$$

Ce propagateur permet d'exprimer la fonction d'onde au temps courant t directement à partir de la fonction d'onde initiale d'après (6.97).

Au temps initial $t = 0$ nous retrouvons la relation de fermeture (6.56) car

$$K(x, y; t = 0) = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n(x) \varphi_n^*(y) = \delta(x - y) , \quad (6.99)$$

de sorte que

$$\psi(x, t = 0) = \int dy \delta(x - y) \psi_0(y) = \psi_0(x) , \quad (6.100)$$

comme nous devons nous y attendre. Le propagateur est le noyau intégral de l'opérateur linéaire d'évolution temporelle du système en question [voir l'éq. (4.134) au chapitre 4]. On remarquera que l'évolution temporelle d'une particule quantique dans un potentiel liant sera en général quasi-périodique dans le temps car la fonction d'onde ainsi que les valeurs moyennes des observables physiques sont des combinaisons linéaires de fonctions trigonométriques dont les périodes temporelles prennent des valeurs discrètes à cause du caractère discret du spectre d'énergie dans un potentiel liant.

6.6 Spectres discret et continu

De manière générale, un potentiel n'est pas toujours liant car il peut devenir constant à grande distance. Dans ce cas, il y a des états stationnaires non-liés en plus des états stationnaires liés éventuels, comme expliqué dans la section 6.1.

Pour un tel potentiel, le spectre des valeurs propres de l'énergie se divise en un **spectre discret** σ_d de valeurs propres $\{E_n \in \sigma_d\}$ correspondant à des fonctions propres normalisables $\{\varphi_n\}$

$$\hat{H} \varphi_n = E_n \varphi_n , \quad (6.101)$$

et un **spectre continu** σ_c de valeurs $\{E \in \sigma_c\}$ correspondant à des fonctions propres généralisées $\{\varphi_{Ej}\}$

$$\hat{H} \varphi_{Ej} = E \varphi_{Ej} , \quad (6.102)$$

avec un indice $j = 1, 2, \dots, g_E$ tenant compte de la dégénérescence g_E de l'énergie E .

Comme les fonctions propres $\{\varphi_n\}$ sont normalisables, elles sont de carré sommable et appartiennent donc à un espace de Hilbert \mathcal{H} . Par contre, les fonctions propres généralisées décrivent des états stationnaires non-liés qui ne s'annulent pas à grandes distances contrairement aux états liés. Pour cette raison, les fonctions propres généralisées φ_{Ej} n'appartiennent pas en général à l'espace de Hilbert \mathcal{H} car ce sont des fonctions non-normalisables. Leur définition est néanmoins très utile, notamment dans les problèmes de collisions entre particules.

En présence d'états stationnaires du spectre continu, il faut généraliser les relations d'orthonormalité en

$$\begin{aligned} \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle &= \delta_{mn} , \\ \langle \varphi_n | \varphi_{Ej} \rangle &= 0 , \\ \langle \varphi_{Ej} | \varphi_{E'k} \rangle &= \delta(E - E') \delta_{jk} , \end{aligned} \quad (6.103)$$

et la relation de fermeture en

$$\sum_n \varphi_n(x) \varphi_n^*(y) + \sum_j \int_{\sigma_j} dE \varphi_{Ej}(x) \varphi_{Ej}^*(y) = \delta(x - y) , \quad (6.104)$$

où σ_j est la partie du spectre continu $\sigma_c = \bigcup_j \sigma_j$ correspondant à φ_{Ej} . La solution générale

$$\psi(x, t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \psi_0(x), \quad (6.105)$$

de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \partial_t \psi = \hat{H} \psi, \quad (6.106)$$

sera alors donnée par

$$\psi(x, t) = \int dy K(x, y; t) \psi_0(y), \quad (6.107)$$

en termes du propagateur

$$K(x, y; t) = \sum_n \varphi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n^*(y) + \sum_{j=1}^{g_E} \int_{\sigma_j} dE \varphi_{Ej}(x) e^{-iEt/\hbar} \varphi_{Ej}^*(y). \quad (6.108)$$

Une telle décomposition de l'opérateur d'évolution $\exp(-i\hat{H}t/\hbar)$ est appelée une **décomposition spectrale** car l'opérateur est décomposé sur le spectre de ses valeurs propres et la base des vecteurs propres correspondants.

Si une décomposition spectrale telle que (6.108) est valable sur l'espace de Hilbert \mathcal{H} des fonctions de carré sommable, c'est uniquement dans le sens où les grandeurs

$$\sum_{j=1}^{g_E} \int_{\sigma_j} dE' \varphi_{E'j}(x) \theta(E - E') \varphi_{E'j}^*(y), \quad (6.109)$$

définissent les noyaux intégraux de familles continues d'opérateurs hermitiens de projection agissant sur l'espace de Hilbert \mathcal{H} , où $\theta(x)$ est la fonction de Heaviside définie par

$$\theta(x) \equiv \begin{cases} 0, & \text{si } x < 0, \\ 1, & \text{si } x > 0. \end{cases} \quad (6.110)$$

Sinon, la décomposition spectrale (6.108) est définie sur des espaces fonctionnels plus petits que l'espace de Hilbert composés de fonctions d'onde à décroissance asymptotique rapide à grande distance (voir plus loin).

6.7 États quasi-liés et états métastables

6.7.1 États quasi-liés

Dans de nombreux problèmes, un puits de potentiel est séparé de la région asymptotiquement libre par une barrière de potentiel, comme illustré à la fig. 6.4.

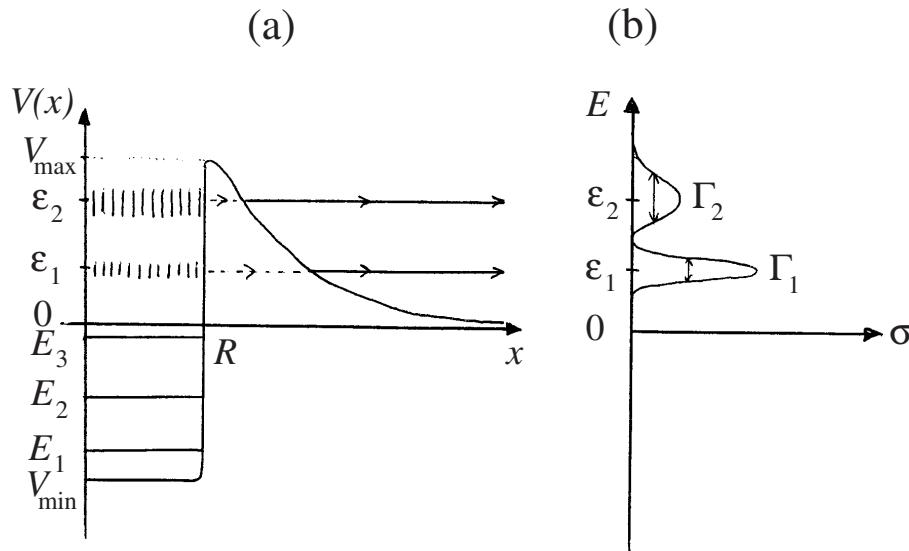


Fig. 6.4. (a) Puits de potentiel séparé par une barrière de potentiel de la région où la particule est asymptotiquement libre.

(b) Résonances apparaissant dans la probabilité σ de formation d'un état quasi-lié pour une particule incidente sur la barrière.

Si on suppose que $\lim_{x \rightarrow \infty} V(x) = 0$, l'énergie nulle sépare les états stationnaires liés formant le spectre discret ($E_n < 0$), des états stationnaires non-liés formant le spectre continu ($E > 0$). La présence de la barrière de potentiel ne modifie pas cette conclusion car la particule peut sortir de la région $x < R$ en traversant la barrière de potentiel par effet tunnel si son énergie est positive mais inférieure à la hauteur de la barrière ($0 < E < V_{\max}$) (voir le chapitre 5).

Néanmoins, si $0 < E < V_{\max}$ et si la barrière de potentiel est épaisse, la probabilité de transmission à travers la barrière sera petite et la particule restera confinée dans le puits de potentiel pendant un long laps de temps. Elle y effectuera un grand nombre de rebonds successifs sur la barrière. Dans ces conditions, il se produira un effet de quantification de l'énergie pour $0 < E < V_{\max}$, analogue à la quantification de l'énergie pour les états stationnaires liés à $-|V_{\min}| < E = E_n < 0$. Ces états ainsi formés à $E > 0$ sont appelés des états quasi-liés. Comme la particule peut toujours s'échapper de la barrière de potentiel à ces énergies $E > 0$, ces états ont une certaine durée de vie et ils sont donc ainsi des **états métastables** (appelés aussi **états instables**).

6.7.2 Temps de vie

Pour caractériser plus précisément ces états métastables, considérons la probabilité P_t que la particule soit toujours dans le puits $0 < x < R$ au temps courant t . A chaque collision sur la barrière de potentiel, la probabilité d'échappement est

donnée par le coefficient de transmission T introduit au chapitre 5. Le nombre de collisions de la particule durant le temps t est égal au rapport entre ce temps et le temps moyen \bar{t}_{vol} de vol de la particule entre les collisions. Ce dernier peut être estimé par $\bar{t}_{\text{vol}} \sim 2R/v_i$, comme étant proportionnel au diamètre $2R$ du puits de potentiel et inversément proportionnel à la vitesse de la particule à l'intérieur du puits, $v_i = \sqrt{2(E + |V_{\min}|)/m}$. Après un temps t , la particule aura effectué de l'ordre de $N = t/\bar{t}_{\text{vol}}$ collisions de sorte que la probabilité qu'elle ne se soit pas échappée est

$$P_t \simeq P_0 (1 - T)^{t/\bar{t}_{\text{vol}}} \simeq P_0 \exp(-t/\tau), \quad (6.111)$$

où le temps de vie τ est donné approximativement par $\tau \simeq \bar{t}_{\text{vol}}/T$. On remarquera que la décroissance est à caractère exponentiel en accord avec l'observation de très nombreux processus quantiques métastables en physique atomique ou moléculaire et de processus de désintégrations radioactives en physique nucléaire ou en physique des particules.

Dans le contexte de la physique nucléaire, on définit aussi la demi-vie en réécrivant l'éq. (6.111) en base 2: $P_t \simeq P_0 e^{-t/\tau} = P_0 2^{-t/t_{1/2}}$. La demi-vie est donc directement reliée au temps de vie d'après $t_{1/2} = \tau \ln 2$.

6.7.3 Etats métastables et résonances

La question est de comprendre la décroissance exponentielle (6.111) en termes de l'évolution de la fonction d'onde $\psi(x, t)$ de la particule qui obéit à l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \partial_t \psi = \hat{H} \psi. \quad (6.112)$$

La probabilité que la particule se trouve dans la région $0 < x < R$ au temps t est donnée par l'intégrale de la densité de probabilité $|\psi(x, t)|^2$ dans cette région

$$P_t = \int_0^R |\psi(x, t)|^2 dx \sim \exp(-t/\tau_n), \quad (6.113)$$

où τ_n est le temps de vie de l'état métastable d'indice n .

Que cette probabilité décroisse exponentiellement suggère que la fonction d'onde a un comportement analogue, c'est-à-dire que

$$\psi(x, t) \sim \exp(-i\epsilon_n t/\hbar) \exp(-t/2\tau_n) \sim \exp(-iE_n t/\hbar), \quad (6.114)$$

compte tenu de la possibilité d'une phase oscillante qui n'apparaîtrait pas dans la probabilité (6.113) à cause de la prise de valeur absolue. On observe que, pour un tel état métastable, la fonction d'onde évolue dans le temps comme la fonction d'onde d'un état lié à la différence que l'énergie est devenue complexe car elle a acquis une partie imaginaire négative inversément proportionnelle au temps de vie

$$E_n = \epsilon_n - \frac{i\hbar}{2\tau_n} \equiv \epsilon_n - \frac{i\Gamma_n}{2} \quad (6.115)$$

Il est possible de déterminer une sorte de fonction propre associée à une telle énergie complexe en généralisant l'équation aux valeurs propres, $\hat{H}\varphi_n = E_n\varphi_n$, à des valeurs propres complexes. Cependant, ces fonctions propres généralisées n'appartiennent pas à un espace de Hilbert à cause d'une croissance exponentielle aux grandes distances.

On peut interpréter la partie imaginaire de l'énergie (6.115) de la manière suivante. Supposons que l'on étudie le processus qui est l'inverse de l'échappement de la barrière. Ce processus inverse est une collision de la particule sur la barrière de potentiel. L'énergie E de la particule est supposée proche de l'énergie ϵ_n de l'état quasi-lié. Dans ce processus de collision, une fonction d'onde est incidente en arrivant depuis l'extérieur de la barrière de potentiel. Cette fonction d'onde est oscillante à la fréquence $\nu = E/h$ et vient entraîner périodiquement la partie de la fonction d'onde qui est à l'intérieur de la barrière de potentiel. Ce processus est donc analogue au forçage périodique d'un pendule (voir fig. 6.5).

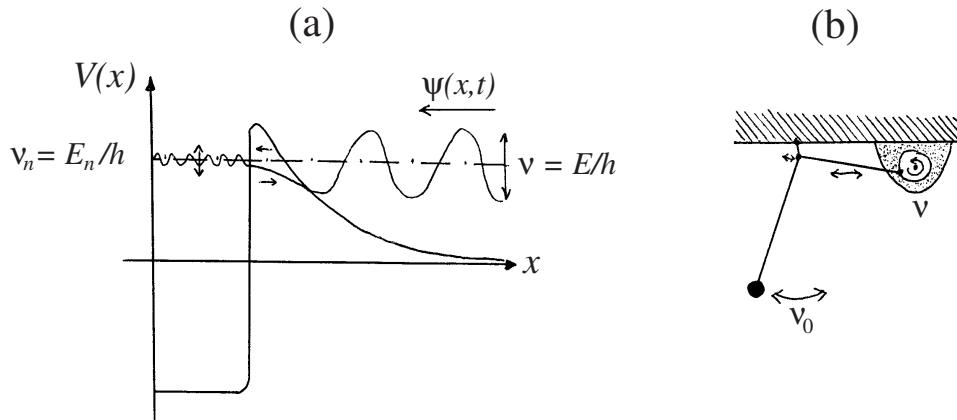


Fig. 6.5. Analogie entre (a) la collision d'une particule sur un puits et une barrière de potentiel et (b) le forçage périodique d'un pendule dissipatif.

Le pendule a une fréquence intrinsèque ν_0 d'oscillation. La fréquence ν du forçage différera en général de la fréquence ν_0 du pendule. De plus, il est connu que l'énergie mécanique d'un pendule a tendance à se dissiper à cause des forces de frottement du pendule sur l'air et près du point d'attache à son support ainsi qu'au mécanisme de forçage périodique. Sans forçage périodique, les oscillations du pendule seraient amorties exponentiellement. Le forçage périodique a donc pour effet de maintenir les oscillations en contrebalançant la dissipation d'énergie par un apport périodique d'énergie par le mécanisme de forçage. Une expérience commune et banale nous montre que l'amplitude des oscillations dépend de la fréquence ν du forçage. Si celle-ci est très différente de la fréquence intrinsèque ν_0 d'oscillation du pendule, les amplitudes ne seront jamais très grandes car le forçage ne se produit pas en phase avec le pendule. Par contre, lorsque la

fréquence de forçage s'approche de la fréquence intrinsèque d'oscillation les amplitudes de celles-ci vont croître grâce à un transfert efficace d'énergie sur le pendule. Ce phénomène est appelé *résonance* et on le retrouve en mécanique quantique pour des collisions d'une particule dans des potentiels où la particule peut rester de manière transitoire sur un état quasi-lié.

En effet, la fonction d'onde incidente venant de l'extérieur oscille à la fréquence $\nu = \epsilon/h$ correspondante à l'énergie de la particule incidente, ce qui constitue l'analogie du forçage périodique du pendule. A l'intérieur du système et derrière la barrière, la fonction d'onde présente une fréquence d'oscillation intrinsèque $\nu_n = \epsilon_n/h$ déterminée par l'énergie de l'état quasi-lié. Cette énergie ϵ_n est fixée par la forme du potentiel dans cette région comme pour l'énergie d'un état lié. La partie intérieure de la fonction d'onde correspond donc au pendule dans notre analogie. L'amplitude de probabilité de la partie intérieure de la fonction d'onde peut diminuer à cause de la transmission par effet tunnel à travers la barrière. Cette diminution de la probabilité intérieure se fait au profit de la partie extérieure de la fonction d'onde. Cette diminution de la probabilité intérieure est l'analogie de la dissipation de l'énergie du pendule. On remarquera que la probabilité totale $\int_0^\infty |\psi(x, t)|^2 dx$ reste constante dans tout le processus de collision de la même manière que l'énergie totale est conservée dans le système composé du pendule forcé et du milieu ambiant où l'énergie du pendule se dissipe. Dans cette analogie, nous pouvons donc conclure que la transmission de l'amplitude quantique par effet tunnel à travers la barrière constitue l'analogie de la dissipation d'énergie pour le pendule.¹

Par cette analogie, nous pouvons nous attendre à un phénomène de résonance entre les parties extérieure et intérieure de la fonction d'onde. Lorsque l'énergie E diffère de l'énergie intrinsèque ϵ_n , la partie intérieure de la fonction d'onde a de petites oscillations de sorte que la probabilité que la particule se retrouve à l'intérieur reste petite.

Par contre, lorsque l'énergie E approche de l'énergie intrinsèque ϵ_n , le forçage extérieur est en phase avec les oscillations intrinsèques et il se produit un phénomène de résonance avec une croissance importante des oscillations pour la partie interne de la fonction d'onde. La probabilité que la particule se retrouve être quasi-liée devient alors très grande. La résonance est d'autant plus forte que la transmission de l'intérieur vers l'extérieur est faible.

Pour obtenir une description plus quantitative de ce phénomène, considérons le module au carré de la demi transformée de Fourier dans le temps de la fonction

¹On insistera encore une fois ici sur le fait que l'énergie est strictement conservée dans l'effet tunnel de la mécanique quantique. La discussion ci-dessus présente une analogie entre le phénomène de résonance dans un système quantique et celui de la résonance dans le pendule classique pour mieux comprendre le concept de résonance, mais il faut bien noter que les mécanismes physiques en jeu sont complètement différents dans les deux cas.

d'onde (6.114)

$$\begin{aligned}
 \left| \int_0^\infty dt \psi(x, t) \exp(+iEt/\hbar) \right|^2 &\sim \left| \int_0^\infty dt \exp(-i\epsilon_n t/\hbar) \exp(-\Gamma_n t/2\hbar) \exp(+iEt/\hbar) \right|^2 \\
 &= \left| -\frac{1}{\frac{i}{\hbar}(E - \epsilon_n) - \frac{\Gamma_n}{2\hbar}} \right|^2 \\
 &= \frac{\hbar^2}{(E - \epsilon_n)^2 + \frac{\Gamma_n^2}{4}}. \tag{6.116}
 \end{aligned}$$

Cette grandeur nous donne une idée de la probabilité que la particule incidente se retrouve quasi-liée après un forçage périodique extérieur entre le temps $t = 0$ du début de l'expérience et un temps final très long $t \rightarrow \infty$. L'éq. (6.116) est appelée une **courbe lorentzienne** (voir fig. 6.6). Son maximum se trouve à l'énergie intrinsèque $E = \epsilon_n$ et elle décroît à la moitié de sa hauteur maximale en $E = \epsilon_n \pm \Gamma_n/2$. Sa largeur à mi-hauteur est donc égale à $\Gamma_n = \hbar/\tau_n$. Nous concluons donc que la largeur Γ_n de la résonance est inversément proportionnelle au temps de vie de l'état quantique métastable (ou quasi-lié). Plusieurs telles résonances apparaissent si le potentiel admet plusieurs états quasi-liés (voir fig. 6.4b).

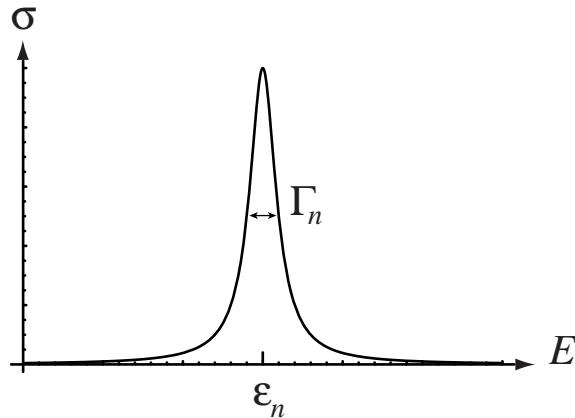


Fig. 6.6. Courbe lorentzienne.

6.7.4 Exemples d'états et de particules instables

De tels états métastables forment la très vaste majorité des états quantiques en physique. Cette notion d'états métastables (ou instables) est essentielle, notamment dans le processus de radioactivité en physique nucléaire. De manière générale, la plupart des particules élémentaires sont instables. Les seules exceptions sont le photon, l'électron et le proton (et les neutrinos ou du moins une espèce de neutrinos selon toute vraisemblance). Déjà le neutron est instable avec un temps de vie $\tau \simeq 15$ min. Plus la masse des particules élémentaires est élevée

plus leur temps de vie diminue. Par exemple, les particules $\Delta, \Sigma, \Lambda, \Omega$ ont un temps de vie de l'ordre de $\tau \sim 10^{-10}$ sec. Les bosons vecteurs intermédiaires W^\pm et Z^0 découverts au CERN en 1982 et qui sont les médiateurs de l'interaction nucléaire faible ont une masse égale à environ 100 masses du proton, et leur temps de vie est de l'ordre de $\tau \simeq 3 \cdot 10^{-25}$ sec, ce qui est dix fois plus court que le temps pris par la lumière pour franchir le diamètre 10^{-15} m du proton. La résonance correspondante est aussi large que l'énergie associée à la masse de deux protons: $\Gamma \simeq 2$ GeV!

Les noyaux radioactifs ont des temps de vie extrêmement variables depuis des temps plus longs que l'âge connu du cosmos jusqu'à des fractions de secondes. Dans le cas de noyaux qui se désintègrent par radioactivité α , le temps de vie du noyau instable peut se calculer à partir du coefficient de transmission de la particule α à travers la carrière coulombienne de répulsion du noyau fils. Si Z est la charge du noyau père et $v = \sqrt{2E/m_\alpha}$, la vitesse de la particule α à la sortie de la désintégration, le coefficient de transmission peut s'estimer à

$$T \approx \exp \left[-\frac{4\pi(Z-2)e^2}{\hbar v} \right]. \quad (6.117)$$

D'après le modèle (6.111), le temps de vie est alors

$$\tau \approx \frac{2R}{v_i} \exp \left[\frac{4\pi(Z-2)e^2}{\hbar v} \right]. \quad (6.118)$$

La dépendance exponentielle en l'inverse de la vitesse v d'émission de la particule α engendre une énorme variabilité des temps de vie de la radioactivité α (voir l'exercice 5.2).

6.7.5 Méthodes de datation

La décroissance exponentielle de la population de noyaux radioactifs constitue une extraordinaire horloge qui permet de dater l'origine des objets anciens comme les objets archéologiques par la fameuse méthode de datation au carbone 14 (noyau instable par radioactivité β avec une demi-vie $t_{1/2} = 5600$ ans) ou des roches d'origine terrestre ou extraterrestre grâce à la radioactivité α des noyaux lourds au-delà du plomb.

Ces noyaux lourds sont instables par radioactivité α et ils subissent des cascades de désintégrations (principalement des désintégrations α) qui aboutissent sur un isotope stable du plomb. La figure 6.7 montre deux exemples de telles cascades radioactives. La figure 6.8 donne une évidence expérimentale d'une telle cascade de désintégrations α à partir du ^{228}Th . Dans de telles cascades, le temps de vie est contrôlé par l'étape la plus lente qui est la première désintégration de la cascade. Le noyau final est un noyau stable qui est souvent un isotope stable du

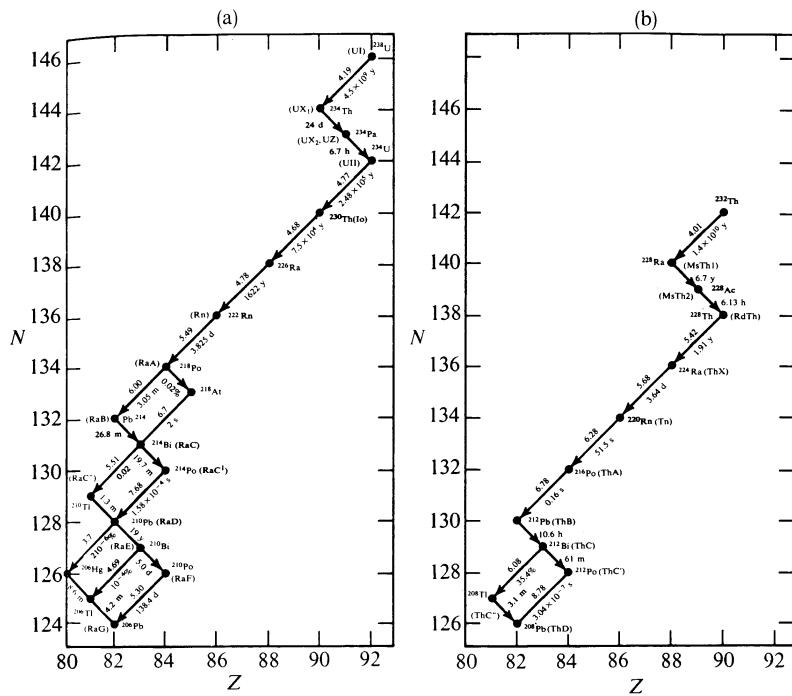


Fig. 6.7. Cascades radioactives engendrées par la désintégration α de (a) ^{238}U (uranium 238) et (b) ^{232}Th (thorium 232) dans le diagramme (Z = nombre de protons, N = nombre de neutrons), avec les énergies associées et les demi-vies (tiré de la référence [6.1]).

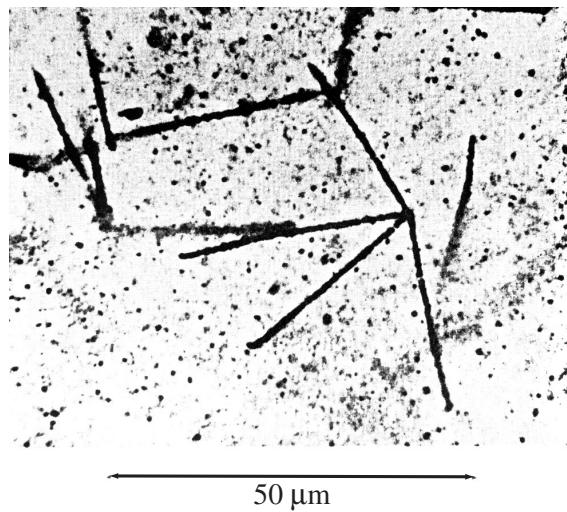
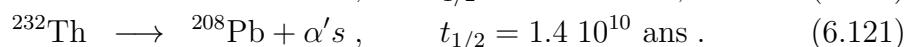
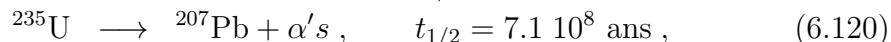
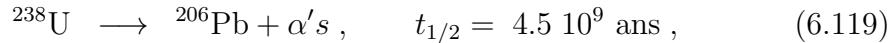


Fig. 6.8. Etoiles de “radiothorium” dues à une cascade de plusieurs désintégrations α à partir du ^{228}Th . Chaque particule α crée une trace noire dans la couche d’émulsion photographique. Les quatre traces correspondent aux particules α émises successivement par ^{228}Th , ^{224}Ra , ^{220}Rn , ^{216}Po (tiré de la référence [6.2]).

plomb car ceux-ci sont particulièrement stables. Les isotopes du plomb qui terminent une cascade radioactive sont appelés les isotopes radiogéniques, c'est-à-dire engendrés par une cascade radioactive.

Or les demi-vies de plusieurs de ces noyaux lourds sont de l'ordre du milliard d'années



L'idée est d'utiliser ces processus de désintégration pour déterminer l'âge de la terre et du système solaire en mesurant l'âge de formation des roches disponibles [6.3].

Dans une roche, les noyaux radioactifs disparaissent et engendrent des noyaux comme le plomb radiogénique, tandis que les isotopes non-radiogéniques du plomb sont présents dans la roche depuis la formation de celle-ci. Or, les différents isotopes d'un même élément chimique se comportent de la même manière vis-à-vis de toutes les réactions chimiques qui se sont déroulées dans la roche depuis sa formation. Une roche est en général hétérogène de sorte que la concentration de chaque élément chimique peut varier grandement d'un endroit à l'autre. Cependant, les rapports isotopiques entre différents isotopes impliqués dans une ou plusieurs cascades radioactives sont indépendants des processus physico-chimiques ayant menés à ces hétérogénéités et il est possible d'en déduire le temps écoulé depuis la formation de la roche comme le montre le raisonnement suivant basé sur une seule cascade radioactive.

Soit ${}^k\text{P}$ un isotope instable père d'un isotope fils radiogénique ${}^i\text{F}$. ${}^j\text{F}$ désigne un isotope non-radiogénique du même élément chimique F que l'isotope radiogénique ${}^i\text{F}$. Les isotopes ${}^i\text{F}$ et ${}^j\text{F}$ du même élément chimique se comportent de la même manière vis-à-vis des réactions chimiques. Le processus d'évolution de ces isotopes est le suivant :



$\lambda = 1/\tau$ est le taux de désintégration de ${}^k\text{P}$. On désigne par les mêmes symboles que les isotopes les concentrations isotopiques correspondantes pour établir les équations de bilan des concentrations des trois isotopes en jeu

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^k P}{dt} = -\lambda {}^k P, \\ \frac{d^i F}{dt} = +\lambda {}^k P, \\ \frac{d^j F}{dt} = 0, \end{array} \right. \quad (6.124)$$

dont les solutions sont

$$\begin{cases} {}^k P_t = {}^k P_0 e^{-\lambda t}, \\ {}^i F_t = {}^i F_0 + {}^k P_0 (1 - e^{-\lambda t}), \\ {}^j F_t = {}^j F_0. \end{cases} \quad (6.125)$$

Cependant, nous ne pouvons connaître que les concentrations isotopiques mesurées aujourd'hui: ${}^k P_t$, ${}^i F_t$, ${}^j F_t$; ainsi que le taux de désintégration λ . Les trois concentrations initiales ${}^k P_0$, ${}^i F_0$, ${}^j F_0$ et l'âge t sont inconnues. Les concentrations ${}^k P_t$, ${}^i F_t$ et ${}^j F_t$ peuvent varier fortement d'un endroit à l'autre de la roche. Le principe d'une méthode de datation radioactive est de considérer les *rapports* entre les concentrations isotopiques. Si nous prenons le rapport de la deuxième équation sur la troisième dans (6.125), nous obtenons

$$\left(\frac{{}^i F}{{}^j F} \right)_t = \left(\frac{{}^i F}{{}^j F} \right)_0 + \left(\frac{{}^k P}{{}^j F} \right)_t (e^{\lambda t} - 1), \quad (6.126)$$

ce qui permet de conclure que le rapport isotopique entre les deux isotopes radiogéniques et non-radiogéniques de l'élément fils est relié linéairement au rapport isotopique $({}^k P / {}^j F)_t$ entre l'isotope père et l'isotope fils non-radiogénique, ces deux rapports étant mesurés aujourd'hui. Grâce à l'hétérogénéité des roches,

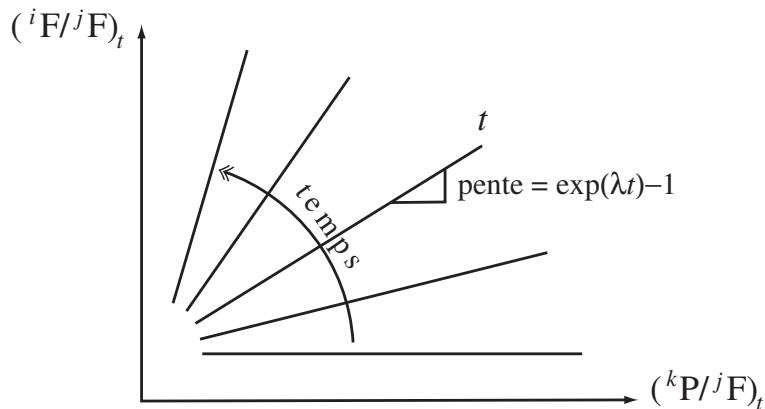


Fig. 6.9. Diagramme d'un rapport isotopique en fonction de l'autre montrant le principe de la méthode de datation radioactive. Ce diagramme constitue un véritable cadran d'horloge. Il est important de remarquer que l'hétérogénéité d'une roche permet d'obtenir toute une distribution de valeurs pour les rapports isotopiques $({}^i F / {}^j F)_t$ et $({}^k P / {}^j F)_t$. Ces valeurs sont extrêmement bien corrélées de sorte que la distribution de ces valeurs forme une ligne droite dont la pente peut servir à déterminer l'âge de la roche. Si la roche était homogène, on n'obtiendrait qu'un seul point, ce qui ne permettrait pas de déterminer une pente.

ces deux rapports isotopiques se distribuent sur une ligne droite, comme illustré sur la figure 6.9. Le coefficient de la régression linéaire entre ces deux rapports isotopiques est $(e^{\lambda t} - 1)$ et, comme le taux de désintégration λ est connu, on peut en déduire l'âge t de l'échantillon. Le diagramme d'un rapport isotopique en fonction de l'autre forme donc une sorte de cadran d'horloge pour les événements géologiques: à mesure que le temps t avance, la pente de la ligne droite formée par les points de mesure augmente (voir fig. 6.9).

Remarque: Il est important que $\tau = \lambda^{-1}$ soit du même ordre de grandeur que le temps t mesuré. En effet, si $\tau = \lambda^{-1} \gg t$, alors $e^{\lambda t} - 1 \simeq \lambda t$ et la pente est proche de zéro et plus petite que la barre d'erreur sur la mesure de $(^iF/^jF)_t$. Si $\tau = \lambda^{-1} \ll t$, alors la pente est très grande et impossible à déterminer à cause de l'erreur sur la mesure de $(^kP/^jF)_t$ dans ce cas-ci.

Une méthode semblable peut s'établir sur la base de deux cascades radioactives:



et de la mesure des trois rapports isotopiques

$$({}^nP/{}^mP)_t, \quad (^jF/{}^kF)_t, \quad \text{et} \quad (^jF/{}^kF)_t. \quad (6.128)$$

De telles méthodes de datation ont été appliquées à des météorites comme la météorite d'Allende et aux roches lunaires récoltées au cours des missions Apollo de la NASA. Ces datations ont permis de déterminer que *l'âge des météorites et des roches lunaires est égal à*:

$$4.57 \times 10^9 \text{ ans}, \quad (6.129)$$

avec une précision de 2% ! D'autre part, la datation des roches granitiques sur terre a permis de déterminer que *l'âge de la croûte terrestre est égal à*:

$$3.7 \times 10^9 \text{ ans}. \quad (6.130)$$

La différence entre ces deux âges suggère que la terre n'a pas eu de croûte solide pendant 800 à 900 millions d'années [6.3].

Ainsi, l'effet quantique tunnel et l'instabilité qu'il provoque dans le phénomène de radioactivité α s'avère être une extraordinaire source de connaissance sur le déroulement des événements cosmogoniques à l'origine de la terre et du système solaire.

Exercices sur les états liés

- 6.1. Etudier l'existence d'états liés pour une particule dans le puits de potentiel fini avec $V_0 > 0$:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < -L/2, \\ -V_0, & -L/2 \leq x \leq +L/2, \\ 0, & x > +L/2. \end{cases} \quad (6.131)$$

- a. Montrer que l'énergie de tels états est comprise entre 0 et $-V_0$.
- b. Résoudre l'équation aux valeurs propres pour le hamiltonien dans les trois régions, et exprimer la continuité de la fonction et de sa dérivée première aux points de raccordement $x = \pm L/2$. En posant

$$k_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{-2mE} \quad \text{et} \quad k_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 + E)} \quad (6.132)$$

montrer que les conditions de raccordement mènent aux équations

$$k_1 = k_2 \tan \frac{k_2 L}{2} \quad \text{ou} \quad k_1 = -k_2 \cot \frac{k_2 L}{2} \quad (6.133)$$

- c. En utilisant la relation $k_1^2 + k_2^2 = 2mV_0/\hbar^2$, montrer graphiquement qu'il existe toujours au moins un état lié. Que se passe-t-il dans la limite d'un puits infini?

Références

- 6.1 E. Segrè, *Nuclei and Particles*, 2nd edition (Benjamin/Cummings Publishing Co., Menlo Park CA, 1977).
- 6.2 C. F. Powell and G. Occhialini, *Nuclear Physics in Photographs* (Oxford University Press, London, 1947).
- 6.3 G. Börner, *The Early Universe: Facts and Fiction*, 2nd edition (Springer, Berlin, 1992).

Chapitre 7

PROPAGATION ONDULATOIRE DANS UN SOLIDE PERIODIQUE

Lorsqu'un électron se déplace dans un solide cristallin, il subit une force qui varie périodiquement dans l'espace. Le hamiltonien d'un tel système est

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) , \quad \text{avec} \quad V(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = V(\mathbf{r}) , \quad (7.1)$$

où \mathbf{a} est un vecteur du réseau cristallin du solide. L'ensemble des translations spatiales laissant invariant le cristal forme un groupe discret infini isomorphe à \mathbb{Z}^d où d est la dimension du cristal. Si on ajoute à ces translations, les rotations et réflexions laissant invariant le cristal, on obtient ce qui est appelé le groupe spatial du cristal en question. La classification complète des groupes spatiaux à $d = 1, 2, 3$ dimensions est connue.

7.1 Une particule dans un potentiel périodique unidimensionnel

La propagation ondulatoire dans un potentiel périodique à des particularités remarquables qui apparaissent déjà pour un potentiel périodique à une dimension formé par la juxtaposition périodique d'une infinité de puits carrés (voir fig. 7.1).

Chaque puits carré correspond à un atome ou ion qui attire l'électron. Supposons qu'un puits carré isolé présente trois états liés $\{E_1, E_2, E_3\}$. La fonction propre de chacun de ces états liés est schématiquement représentée sur la fig. 7.1a. Ces fonctions d'onde présentent des variations spatiales à caractère oscillant dans la région du puits et elles décroissent exponentiellement à grandes distances en dehors du puits. Considérons deux tels puits (voir fig. 7.1b) ce qui constitue le modèle simplifié d'une molécule diatomique. Si les deux puits sont suffisamment éloignés l'un de l'autre, l'électron qui serait lié à un des puits ne sentirait pas la présence de l'autre puits de sorte que les énergies de liaison restent égales à E_1 , E_2 et E_3 . L'électron peut donc se trouver sur l'un des six états liés offerts par les

deux puits et leur énergie serait $\{E_1, E_2, E_3, E_1, E_2, E_3\}$. Si les deux puits sont proches l'un de l'autre, une fonction propre d'un puits isolé ne peut plus être une fonction propre de la paire de puits car l'électron peut effectuer un effet tunnel depuis un des puits de potentiel vers l'autre. En effet, la fonction propre d'un puits isolé s'étend hors du puits jusqu'à des distances de l'ordre de la longueur d'évanescence $l = \hbar/\sqrt{8m|E_n|}$. Or, la décroissance exponentielle de la fonction d'onde ne peut se poursuivre dès que l'autre puits est atteint car le potentiel y change brusquement et l'énergie cinétique de la particule y redevient positive. La fonction propre du double puits sera donc différente de celle d'un puits isolé et, par conséquence, l'énergie propre sera aussi modifiée. On peut s'attendre à ce que la dégénérescence des deux niveaux d'énergie E_n de deux puits isolés soit levée et que la séparation entre les nouvelles valeurs propres soit plus ou moins grande selon que la distance entre les puits soit plus petite ou plus grande que la longueur d'évanescence. Par conséquent, le spectre des énergies propres se composera de six valeurs propres restant groupées deux à deux si les deux puits ne sont pas trop proches l'un de l'autre.

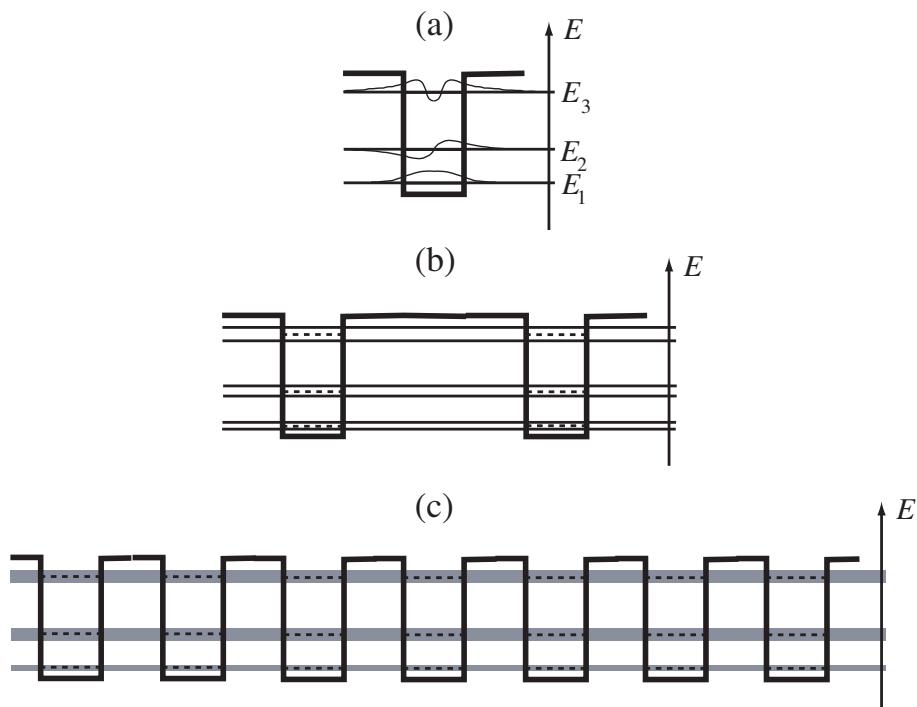


Fig. 7.1. (a) Puits carré isolé. (b) Deux puits carrés (= molécule diatomique);
(c) Réseau périodique de puits carrés (= solide cristallin).

Nous poursuivons la construction du solide cristallin en ajoutant successivement des puits en une chaîne périodique.

A chaque nouveau puits ajouté, trois nouvelles valeurs propres s'ajoutent au spectre d'énergie et l'interaction de la fonction d'onde avec le nouveau puits lève

à nouveau la dégénérescence et crée un réarrangement des valeurs proches des valeurs initiales E_1, E_2 et E_3 . Pour une chaîne de n puits carrés, le spectre contiendra $3n$ valeurs propres rassemblées en trois groupes qui commencent à former trois bandes quasi-continues d'énergies propres. On peut concevoir que des bandes continues d'énergies propres vont ainsi se former dans la limite $n \rightarrow \infty$. Nous en arrivons ainsi à la conclusion que, dans un potentiel périodique, les énergies propres d'un électron forment un spectre continu mais que celui-ci se compose de bandes d'énergies permises s'étendant sur des intervalles d'énergie $E_{n,\min} \leq E \leq E_{n,\max}$.

Pour appréhender plus quantitativement ce phénomène, considérons le cas plus simple où il n'existe qu'un seul état lié dans un puits carré isolé. Dans la chaîne périodique infinie de puits carrés, l'électron aura alors une certaine amplitude de probabilité ψ_n de se trouver dans le puits d'indice n . Comme l'électron peut se trouver sur l'un quelconque des puits de la chaîne, son état quantique sera entièrement décrit par l'ensemble de toutes ces amplitudes $\{\psi_n\}_{n=-\infty}^{+\infty}$. La probabilité que l'électron se trouve dans le puits d'indice n est alors donné par $|\psi_n|^2$ et $\sum_{n=-\infty}^{+\infty} |\psi_n|^2 = 1$ car l'électron est quelque part sur la chaîne. L'état quantique de l'électron est donc associé au vecteur

$$\boldsymbol{\psi} = \begin{pmatrix} \vdots \\ \psi_{n-1} \\ \psi_n \\ \psi_{n+1} \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (7.2)$$

L'état où l'électron se trouve avec une probabilité de 100% dans le puits d'indice n est

$$\boldsymbol{\psi} = \begin{pmatrix} \vdots \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (7.3)$$

Cependant, cet état n'est pas un état stationnaire comme expliqué plus haut car la fonction d'onde de l'électron s'étale jusqu'aux puits voisins de sorte que l'évolution temporelle aura tendance à rendre non nulles les amplitudes quantiques $\psi_{n\pm 1}$ dans les puits voisins.

Cette évolution temporelle est régie par l'équation de Schrödinger qui prend ici la forme matricielle (6.89)

$$i\hbar \frac{d\boldsymbol{\psi}}{dt} = \mathsf{H} \cdot \boldsymbol{\psi}. \quad (7.4)$$

Si la matrice hamiltonienne était diagonale les amplitudes quantiques $\psi_{n\pm 1}$ resteraient nulles à partir de la condition initiale (7.3). Par conséquent, la matrice

hamiltonienne doit être non-diagonale: l'élément $H_{n,n+1}$ détermine le couplage entre le puits d'indice n et celui d'indice $n + 1$. Comme la fonction propre de l'état lié dans un puits isolé décroît de manière exponentielle, on peut s'attendre à ce que l'élément de couplage $H_{n,n+2}$ du puits d'indice n à celui d'indice $n + 2$ soit significativement plus petit que $H_{n,n+1}$ et, pour simplifier, nous considérons nul $H_{n,n+2}$ de même que les suivants. Ce raisonnement nous mène au modèle où la matrice hamiltonienne prend la forme

$$\mathsf{H} = \begin{pmatrix} \ddots & & & & & \ddots \\ & E_0 & -V & 0 & 0 & & \\ & -V & E_0 & -V & 0 & & \\ & 0 & -V & E_0 & -V & & \\ & 0 & 0 & -V & E_0 & & \\ & & & & & & \ddots \end{pmatrix}, \quad (7.5)$$

où $H_{nn} = E_0$ et $H_{n,n+1} = -V$ en vertu de la périodicité de la chaîne et du caractère hermitien de la matrice hamiltonienne.

L'équation de Schrödinger prend alors la forme

$$i\hbar \frac{d\psi_n}{dt} = E_0 \psi_n - V \psi_{n-1} - V \psi_{n+1}. \quad (7.6)$$

7.2 Spectre en bande d'énergies

Les états stationnaires de l'équation (7.6) sont des sortes d'ondes planes de la forme

$$\psi_n(t) \sim \exp(-iEt/\hbar) \exp(ikna), \quad (7.7)$$

où k est le vecteur d'onde et a est la distance entre les puits. En substituant dans (7.6), on trouve des énergies propres comme

$$E = E_0 - 2V \cos ka, \quad (7.8)$$

qui est représenté sur la fig. 7.2.

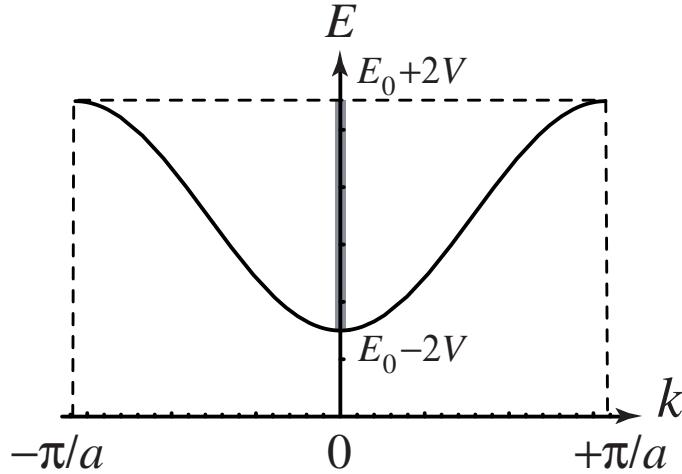


Fig. 7.2. Relation de dispersion pour la propagation d'une particule dans un modèle simple de potentiel périodique pour $V > 0$.

Nous observons que les énergies propres forment une bande d'énergies permises qui s'étendent sur l'intervalle $E_0 - 2V \leq E \leq E_0 + 2V$. Ce phénomène de formation de bandes d'énergie dans un solide fut mis en évidence par Félix Bloch en 1932 et il est à l'origine de la théorie moderne des solides et, en particulier, de notre compréhension des semiconducteurs.

L'équation (7.8) est la relation de dispersion pour la propagation de l'électron dans le solide. Comme le vecteur d'onde k est relié à l'impulsion effective de l'électron par $k = p/\hbar$, la vitesse de groupe d'un paquet d'onde sera

$$v_g = \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{2Va}{\hbar} \sin\left(\frac{pa}{\hbar}\right) = \frac{2Va^2}{\hbar^2} p + \mathcal{O}(p^3). \quad (7.9)$$

Cette vitesse de groupe s'annule avec l'impulsion comme la vitesse de groupe d'un électron libre ($v_g = p/m$). Cependant le coefficient de proportionnalité entre la vitesse de groupe et l'impulsion à petite valeur de celle-ci diffère de la masse de l'électron et dépend des paramètres V et a et donc de la forme de la fonction d'onde électronique dans le potentiel des ions. Néanmoins, ce coefficient de proportionnalité joue le rôle d'une *masse effective*

$$m_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2}{2Va^2}, \quad (7.10)$$

qui caractérise l'inertie de l'électron en mouvement dans le cristal. Clairement cette masse effective variera de solide à solide et d'une bande d'énergie à une autre.

La figure 7.3 montre la structure schématique des bandes d'énergie dans un cristal. La table 7.1 nous donne quelques valeurs caractéristiques.

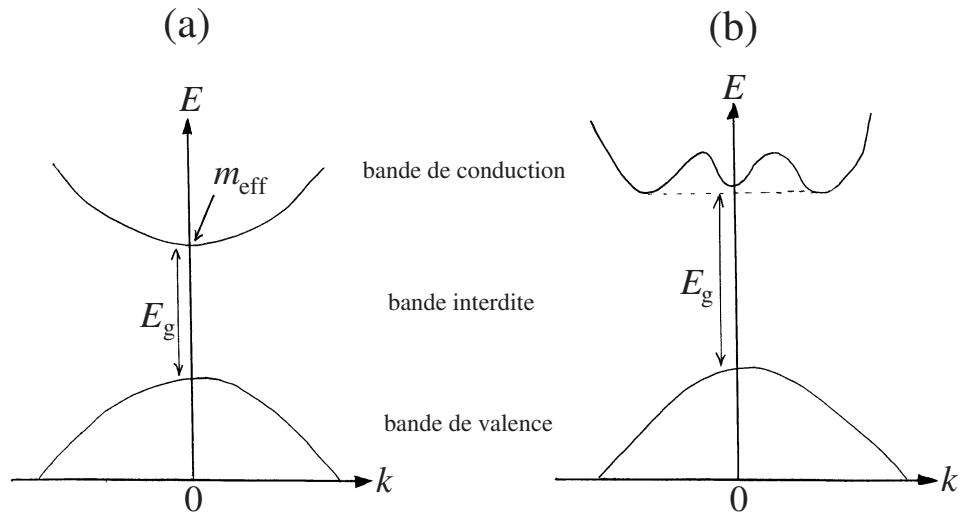


Fig. 7.3. Spectre pour un électron dans un solide semiconducteur: (a) bande interdite directe; (b) bande interdite indirecte.

Table 7.1. Largeur de la bande interdite E_{gap} et masse effective m_{eff} dans différents semiconducteurs de types: direct (d) et indirect (i)
(In = indium, Sb = antimoine, As = arsenic, P = phosphore, G = gallium) [7.2].

semiconducteur	type	E_{gap} [eV]	m_{eff}/m
Si	i	1.17	-
Ge	i	0.744	-
InSb	d	0.24	0.015
InAs	d	0.43	0.026
GaSb	d	0.81	0.047
InP	d	1.42	0.073
GaAs	d	1.52	0.07

Le spectre en bandes d'énergies est un des deux éléments essentiels pour comprendre comment les solides conduisent l'électricité. Le deuxième élément est le fait que les électrons sont des fermions qui obéissent donc au principe d'exclusion de Pauli. Ce principe permet de comprendre quels niveaux d'énergie sont occupés ou non par les électrons comme nous le verrons plus loin.

Les circuits électroniques semiconducteurs utilisent des semiconducteurs comme Si ou Ge qui ont été "dopés" par des impuretés. Par exemple si on dope du silicium Si avec de l'arsenic, on introduit dans le solide des électrons supplémentaires car le silicium a 4 électrons de valence tandis que l'arsenic a 5 électrons de valence. Ces électrons supplémentaires sont des porteurs de charges négatives qui

se peuvent se déplacer dans le solide. Dans ce cas, on parlera d'impuretés de type N (pour porteurs de charges négatives). Le dopage s'effectue aussi avec des impuretés de type P (pour porteurs de charges positives, créées par déficit d'électrons), par exemple en dopant le silicium par des impuretés de bore B qui n'ont que 3 électrons de valence.

En formant une jonction entre un semiconducteur dopé P et un autre dopé N, on crée une diode redresseuse de courant alternatif. Avec deux jonctions semiconductrices, P-N-P ou N-P-N, on crée les fameux transistors.

Exercices sur la propagation dans un solide

7.1. Impureté dans un solide périodique

On modélise le système formé par un électron dans un solide unidimensionnel avec une impureté par l'équation de Schrödinger suivante

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\psi_{-2}}{dt} &= E_0 \psi_{-2} - V \psi_{-3} - V \psi_{-1} \\ i\hbar \frac{d\psi_{-1}}{dt} &= E_0 \psi_{-1} - V \psi_{-2} - V \psi_0 \\ i\hbar \frac{d\psi_0}{dt} &= (E_0 + \Delta) \psi_0 - V \psi_{-1} - V \psi_{+1} \\ i\hbar \frac{d\psi_{+1}}{dt} &= E_0 \psi_{+1} - V \psi_0 - V \psi_{+2} \\ i\hbar \frac{d\psi_{+2}}{dt} &= E_0 \psi_{+2} - V \psi_{+1} - V \psi_{+3} \\ &\vdots \end{aligned} \tag{7.11}$$

où ψ_n désigne l'amplitude de probabilité que l'électron se trouve sur le site n . Les sites sont séparés de la distance a . L'impureté se trouve sur le site $n = 0$. On suppose $V > 0$.

Déterminer le spectre d'énergie des états stationnaires $\psi_n(t) = \exp(-iEt/\hbar)\varphi_n$ en supposant que les états liés décroissent exponentiellement de part et d'autre de l'impureté comme

$$\varphi_n = \begin{cases} A' \exp(+\kappa an) , & n < 0 , \\ \varphi_0 , & n = 0 , \\ A \exp(-\kappa an) , & n > 0 , \end{cases} \tag{7.12}$$

(κ peut être complexe), alors que les états asymptotiquement libres sont de la forme

$$\varphi_n = \begin{cases} A \exp(+ikan) + B \exp(-ikan) , & n < 0 , \\ C \exp(+ikan) + D \exp(-ikan) , & n > 0 . \end{cases} \tag{7.13}$$

7.2. Modèle de propagation dans un cristal tridimensionnel

On considère un cristal de maille rectangulaire avec les distances (a_x, a_y, a_z) entre les ions dans les trois directions orthogonales (x, y, z). L'électron transitant entre deux atomes proches voisins avec les énergies d'interaction $V_x > 0$, $V_y > 0$, et $V_z > 0$ dans chacune des trois directions x , y , et z . Si $\psi_{\mathbf{n}}$ est l'amplitude de probabilité que l'électron soit sur le site $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$, l'équation de Schrödinger du modèle est

$$\begin{aligned} i \hbar \frac{d\psi_{\mathbf{n}}}{dt} = E_0 \psi_{\mathbf{n}} - V_x \psi_{\mathbf{n}-(1,0,0)} - V_x \psi_{\mathbf{n}+(1,0,0)} \\ - V_y \psi_{\mathbf{n}-(0,1,0)} - V_y \psi_{\mathbf{n}+(0,1,0)} \\ - V_z \psi_{\mathbf{n}-(0,0,1)} - V_z \psi_{\mathbf{n}+(0,0,1)}. \end{aligned} \quad (7.14)$$

Déterminer le spectre des énergies des états stationnaires

$$\psi_{\mathbf{n}} \sim \exp(-iEt/\hbar) \exp(ik_x a_x n_x + ik_y a_y n_y + ik_z a_z n_z). \quad (7.15)$$

Montrer que les masses effectives sont différentes le long des trois axes et que la propagation est donc anisotrope.

Références

- 7.1 R. P. Feynman, R. B. Leighton & M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, vol. III (Addison-Wesley Publ. Co. Reading MA, 1965) Chapter 13 & 14.
- 7.2 C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th edition (J. Wiley & Sons, New York, 1976).

Partie II

Principes et méthodes de la mécanique quantique

Chapitre 8

FORMALISME ET POSTULATS DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

Dans la première partie du cours, nous avons suivi une démarche inductive pour établir l'équation de Schrödinger en partant de faits expérimentaux dans le domaine de la microphysique. Nous avons étudié plusieurs systèmes quantiques simples qui nous ont déjà permis de dégager des propriétés physiques importantes concernant la propagation des ondes matérielles de de Broglie.

Dans cette deuxième partie, nous suivrons une démarche déductive en partant de postulats pour la mécanique quantique que nous établirons dans le présent chapitre.

Avant d'énoncer ces postulats, nous devons encore nous familiariser avec la notion de changement de base dans l'espace de Hilbert des fonctions d'ondes. Ensuite, nous procéderons à une généralisation de la notion d'espace des états d'un système quantique par l'introduction des notations de Dirac que nous utiliserons dans la suite du cours.

8.1 Représentation en base discrète

Dans la première partie du cours, nous avons établi que les fonctions d'onde ψ qui sont solutions de l'équation de Schrödinger et qui ont une interprétation physique (c'est-à-dire que leur module au carré $|\psi|^2$ représente une densité de probabilité) appartiennent à un espace de Hilbert qui est l'espace des fonctions complexes de carré intégrable sur un certain domaine de l'espace des variables de position.

Nous avons montré sur un exemple au chapitre 6 qu'il existe au moins une base orthonormée et complète de fonctions $\{\varphi_n(x)\}$ dans un espace de Hilbert \mathcal{L}^2 et que toute fonction d'onde peut se décomposer sur une telle base selon

$$\psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \varphi_n(x) \tag{8.1}$$

où les coefficients sont donnés par les produits scalaires

$$a_n = \langle \varphi_n | \psi \rangle = \int \varphi_n^*(x) \psi(x) dx \quad (8.2)$$

De la sorte, un état quantique donné par la fonction d'onde $\psi(x) \in \mathcal{L}^2$ peut être représentée de manière équivalente par la suite des coefficients

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \end{pmatrix} \in \ell^2 \quad (8.3)$$

Cette suite est un vecteur de l'espace de Hilbert ℓ^2 . Nous pouvons donc travailler aussi bien dans la représentation de position que dans la représentation en base discrète où les états quantiques sont maintenant définis par des vecteurs $\mathbf{a} \in \ell^2$.

Dans la représentation en base discrète, les observables physiques sont associées à des matrices carrées infinies

$$\mathbf{A} = [A_{mn}]_{m,n=1,2,3,\dots} \quad (8.4)$$

où

$$A_{mn} = \langle \varphi_m | \hat{A} \varphi_n \rangle \quad (8.5)$$

Ces matrices agissent sur les vecteurs $\mathbf{a} \in \ell^2$. Comme l'opérateur \hat{A} est hermitien, la matrice infinie (8.4) est aussi hermitienne: $\mathbf{A} = \mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}^{T*}$, c'est-à-dire que $A_{mn} = A_{nm}^*$.

De même, l'évolution temporelle est déterminée dans la nouvelle représentation par un système linéaire d'équations différentielles ordinaires qui est équivalent à l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d\mathbf{a}}{dt} = \mathbf{H} \cdot \mathbf{a} \quad (8.6)$$

en termes de la matrice hamiltonienne

$$\mathbf{H} \equiv \left[\langle \varphi_m | \hat{H} \varphi_n \rangle \right]_{m,n=1,2,3,\dots} \quad (8.7)$$

Enfin, la valeur moyenne d'une observable physique sur l'état quantique $\mathbf{a} \in \ell^2$ s'exprime comme

$$\langle A \rangle = \frac{\langle \mathbf{a} | \mathbf{A} \cdot \mathbf{a} \rangle_{\ell^2}}{\langle \mathbf{a} | \mathbf{a} \rangle_{\ell^2}} = \frac{\sum_{m,n=1}^{\infty} a_m^* A_{mn} a_n}{\sum_{n=1}^{\infty} |a_n|^2} \quad (8.8)$$

Toutes ces expressions sont strictement équivalentes à celles en représentation de position. Le passage d'une représentation à l'autre s'effectue par la décomposition (8.1)-(8.2), mais elles sont physiquement équivalentes.

8.2 Changement de base et transformation unitaire

Dans un espace de Hilbert \mathcal{L}^2 , il existe plusieurs bases discrètes et la question se pose de savoir changer d'une base à l'autre.

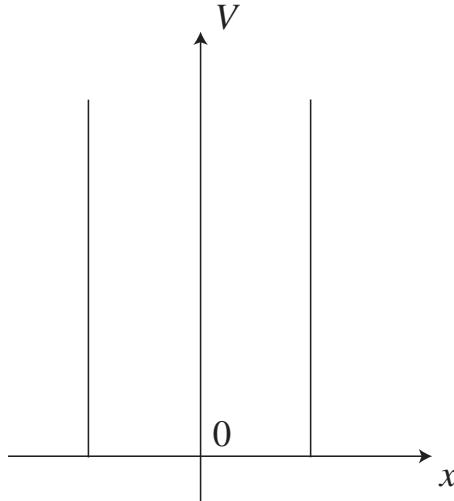
Pour fixer les idées, nous pouvons considérer l'exemple d'une particule dans un puits carré infini avec ou sans champ électrique \mathcal{E} (voir fig. 8.1). L'opérateur hamiltonien de ce système est

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (8.9)$$

avec le potentiel

$$V(x) = \begin{cases} +\infty & \text{si } x < -\frac{L}{2}, \\ -q\mathcal{E}x & \text{si } -\frac{L}{2} < x < +\frac{L}{2}, \\ +\infty & \text{si } +\frac{L}{2} < x. \end{cases} \quad (8.10)$$

(a)



(b)

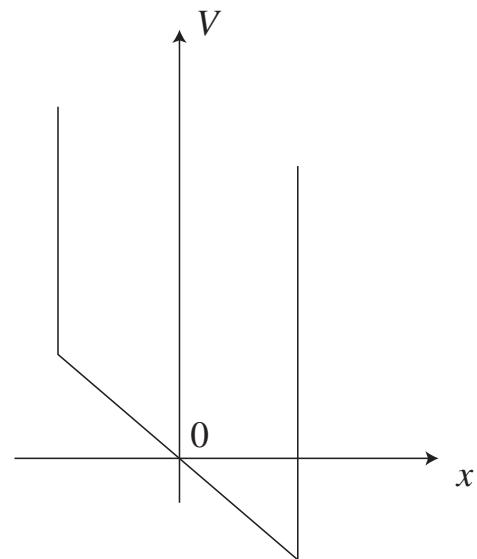


Fig. 8.1. Puits carré infini: (a) sans champ électrique; (b) avec champ électrique.

Dans le chapitre 6, nous avons montré que la solution générale de l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i\hbar\partial_t\psi(x, t) = \hat{H}\psi(x, t) \quad (8.11)$$

est une superposition linéaire des solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Ces solutions stationnaires sont les fonctions propres $\{\chi_n(x)\}$ de l'opérateur hamiltonien (8.9)

$$\hat{H}\chi_n(x) = E_n\chi_n(x) \quad (8.12)$$

de valeurs propres $\{E_n\}$. Comme l'opérateur hamiltonien est hermitien, les fonctions propres de valeurs propres distinctes sont orthogonales et nous pouvons en déduire une base orthonormée

$$\langle \chi_m | \chi_n \rangle = \delta_{mn} \quad (8.13)$$

et complète

$$\sum_n \chi_n^*(x)\chi_n(y) = \delta(x - y) \quad (8.14)$$

de l'espace de Hilbert

$$\mathcal{H} = \mathcal{L}^2 \left(\left[-\frac{L}{2}, +\frac{L}{2} \right], dx \right) \quad (8.15)$$

de ce système quantique. La solution générale de l'équation de Schrödinger (8.11) prend donc la forme

$$\psi(x, t) = \sum_n b_n(t)\chi_n(x) \quad (8.16)$$

avec des coefficients $b_n(t)$ dépendant du temps de la forme

$$b_n(t) = b_n(0) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} E_n t \right) \quad (8.17)$$

Cette dépendance temporelle n'est pas notre préoccupation principale dans cette section. Ce qui est de première importance est de déterminer les fonctions propres et les valeurs propres de l'opérateur hamiltonien. Lorsque le champ électrique est différent de zéro le problème est non-trivial. Par conséquent, la base $\{\chi_n\}$ n'est pas connue, même si nous savons qu'elle existe.

Pour tenter de contourner ce problème, nous pouvons décomposer les fonctions d'onde sur une base connue comme celle formée par les fonctions propres de l'opérateur hamiltonien sans champ électrique ($\mathcal{E} = 0$):

$$\hat{H}^{(0)}\varphi_n = E_n^{(0)}\varphi_n \quad (8.18)$$

Les fonctions propres $\{\varphi_n\}$ sont données par les fonctions trigonométriques [voir éq. (6.35)] et elles forment une autre base orthonormée et complète

$$\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \delta_{mn} \quad (8.19)$$

$$\sum_n \varphi_n^*(x)\varphi_n(y) = \delta(x - y) \quad (8.20)$$

de l'espace de Hilbert (8.15).

On remarquera que la base $\{\varphi_n\}$ diagonalise l'opérateur hamiltonien $\hat{H}^{(0)}$ pour $\mathcal{E} = 0$, mais ne le diagonalise pas si $\mathcal{E} \neq 0$. Réciproquement, la base $\{\chi_n\}$ diagonalise l'opérateur \hat{H} pour $\mathcal{E} \neq 0$, mais ne diagonalise pas $\hat{H}^{(0)}$. Autrement dit, les deux bases sont également acceptables car elles sont orthonormées et complètes dans l'espace de Hilbert (8.15). Toute fonction d'onde $\psi(x)$ peut donc se décomposer en une superposition linéaire sur une base ou l'autre

$$\psi(x) = \sum_n a_n \varphi_n(x) = \sum_n b_n \chi_n(x) \quad (8.21)$$

Comme la fonction d'onde est de carré intégrable et que les fonctions de base sont orthonormées, nous trouvons que

$$1 = \int |\psi|^2 dx = \sum_n |a_n|^2 = \sum_n |b_n|^2 \quad (8.22)$$

Une question importante est de savoir comment une base est reliée à l'autre, c'est-à-dire de savoir comment les coefficients $\{a_n\}$ sont reliés aux coefficients $\{b_n\}$.

Pour y répondre, nous devons décomposer les fonctions $\{\chi_n\}$ de la base inconnue sur les fonctions $\{\varphi_n\}$ de la base connue selon la superposition linéaire suivante

$$\chi_n(x) = \sum_{n'} U_{n'n} \varphi_{n'}(x) \quad (8.23)$$

Pour déterminer les coefficients, multiplions les deux membres par la fonction $\varphi_m^*(x)$ de la base connue et intégrons sur $[-\frac{L}{2}, +\frac{L}{2}]$. Nous formons ainsi le produit scalaire suivant

$$\langle \varphi_m | \chi_n \rangle = \sum_{n'} U_{n'n} \underbrace{\langle \varphi_m | \varphi_{n'} \rangle}_{=\delta_{mn'}} = U_{mn} \quad (8.24)$$

Les coefficients U_{mn} forment donc la matrice infinie

$$\boxed{U_{mn} = \langle \varphi_m | \chi_n \rangle} \quad (8.25)$$

Réciproquement, nous pouvons décomposer les fonctions φ_m sur la base $\{\chi_{m'}\}$ d'après

$$\varphi_m(x) = \sum_{m'} \langle \chi_{m'} | \varphi_m \rangle \chi_{m'}(x) \quad (8.26)$$

ce qui se réécrit sous la forme suivante

$$\varphi_m(x) = \sum_{m'} U_{mm'}^* \chi_{m'}(x) \quad (8.27)$$

d'après la définition (8.25).

En enchaînant les transformations (8.23) et (8.27) dans un ordre ou dans l'autre, nous devons retrouver la transformation identité dans chacun des deux cas:

$$\chi_l(x) = \sum_{mn} U_{ml} U_{mn}^* \chi_n(x) \quad (8.28)$$

$$\varphi_l(x) = \sum_{mn} U_{lm}^* U_{nm} \varphi_n(x) \quad (8.29)$$

Nous en déduisons que

$$\sum_m U_{ml} U_{mn}^* = \sum_m U_{lm}^* U_{nm} = \delta_{ln} \quad (8.30)$$

c'est-à-dire que la matrice du changement de base

$$\mathbf{U} \equiv [U_{mn}]_{m,n=1,2,3,\dots} \quad (8.31)$$

est unitaire

$$\text{unitarité : } \mathbf{U}^\dagger \cdot \mathbf{U} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{I} \quad (8.32)$$

Ces relations générales définissent une matrice unitaire et elles expriment le fait que l'inverse d'une matrice unitaire est donnée par son adjoint:

$$\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^\dagger \quad (8.33)$$

Pour rappel, l'adjoint est défini comme la transposée conjuguée: $\mathbf{U}^\dagger \equiv \mathbf{U}^{T*}$.

La matrice unitaire (8.31) effectue bien le changement de base. En effet, si nous prenons le produit scalaire de (8.21) avec φ_m , nous trouvons

$$a_m = \sum_n U_{mn} b_n \quad (8.34)$$

d'après (8.25). Réciproquement, si nous prenons le produit scalaire de (8.21) avec χ_m , nous avons

$$\sum_n a_n U_{nm}^* = b_m \quad (8.35)$$

car

$$\langle \chi_m | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_n | \chi_m \rangle^* = U_{nm}^* \quad (8.36)$$

Les relations (8.34) et (8.35) se réécrivent sous la forme matricielle suivante

$$\mathbf{a} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{b} \quad (8.37)$$

$$\mathbf{b} = \mathbf{U}^\dagger \cdot \mathbf{a} \quad (8.38)$$

Lors d'un tel changement de base, le produit scalaire entre deux fonctions d'onde ψ et ψ' est préservé:

$$\langle \psi' | \psi \rangle_{\mathcal{L}^2} = \langle \mathbf{a}' | \mathbf{a} \rangle_{\ell^2} = \langle \mathbf{b}' | \mathbf{b} \rangle_{\ell^2} \quad (8.39)$$

si ψ' se décompose comme (8.21) et si

$$\psi' = \sum_n a'_n \varphi_n = \sum_n b'_n \chi_n \quad (8.40)$$

En effet,

$$\langle \psi' | \psi \rangle \equiv \int \psi'^*(x) \psi(x) dx = \int \sum_m a'^*_m \varphi_m^*(x) \sum_n a_n \varphi_n(x) dx \quad (8.41)$$

$$= \sum_m a'^*_m a_m \equiv \langle \mathbf{a}' | \mathbf{a} \rangle_{\ell^2} \quad (8.42)$$

$$= \sum_m \sum_n b'^*_n U_{mn}^* \sum_l U_{ml} b_l \quad (8.43)$$

$$= \sum_n b'^*_n b_n \equiv \langle \mathbf{b}' | \mathbf{b} \rangle_{\ell^2} \quad (8.44)$$

où (8.42) découle de l'orthonormalité (8.19), (8.43) du changement de base (8.34) et (8.44) de l'unitarité (8.30). La norme est également préservée car l'équation (8.22) se réduit de (8.39) si $\psi' = \psi$. Physiquement, en mécanique quantique, l'unitarité est une conséquence générale du principe de superposition linéaire des fonctions d'onde et de la préservation de la probabilité totale d'un état quantique sous un changement de base.

En conclusion, tout changement de base s'effectue par une transformation unitaire qui préserve le produit scalaire, la norme et, par conséquent, toute la structure mathématique de l'espace de Hilbert. Les transformations unitaires jouent dans les espaces de Hilbert sur les complexes le même rôle que les transformations orthogonales jouent dans les espaces euclidiens sur les réels.

Par ailleurs, nous remarquons que la matrice unitaire (8.31) diagonalise la matrice hamiltonienne définie par

$$\mathbf{H} = \left[\langle \varphi_m | \hat{H} \varphi_n \rangle \right]_{m,n=1,2,3,\dots} \quad (8.45)$$

En effet, nous avons que

$$\varphi_n(x) = \sum_l U_{nl}^* \chi_l(x) \quad (8.46)$$

d'après (8.14) et (8.22). Nous en déduisons que

$$\begin{aligned} \langle \varphi_m | \hat{H} \varphi_n \rangle &= \sum_{kl} U_{mk} U_{nl}^* \underbrace{\langle \chi_k | \hat{H} \chi_l \rangle}_{E_l \delta_{kl}} \\ &= \sum_l U_{ml} E_l U_{nl}^* \end{aligned}$$

c'est-à-dire que

$$\mathbf{H} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{U}^\dagger \quad (8.47)$$

où l'on a introduit la matrice hamiltonienne diagonale

$$\mathbf{E} \equiv [E_l \delta_{kl}]_{k,l=1,2,3,\dots} \quad (8.48)$$

Comme nous savons que la matrice hamiltonienne (8.45) est hermitienne, nous avons donc affaire ici à une application du résultat mathématique général qu'une matrice hermitienne est diagonalisable par une transformation unitaire.

8.3 Représentations de position et d'impulsion

En plus des bases discrètes, il existe aussi des bases continues. Un exemple d'une telle base est donné par les ondes planes

$$e_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\exp(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \quad (8.49)$$

qui sont les états quantiques d'impulsion bien définie. Dans la première partie, nous avons déjà montré que toute fonction d'onde se décompose par transformée de Fourier inverse sur les ondes planes et que, réciproquement, la transformée de Fourier nous fournit l'amplitude de probabilité que la particule ait une impulsion donnée:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int \tilde{\psi}(\mathbf{p}) e_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) d^3 p \quad (8.50)$$

$$\tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \int e_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3 r \quad (8.51)$$

La fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ décrit l'état quantique du système en représentation de position tandis que la fonction d'onde $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$ le décrit en représentation d'impulsion.

Nous remarquons que la norme est conservée dans le changement de représentation à cause de la relation de Parseval-Plancherel

$$\int d^3 r |\psi(\mathbf{r})|^2 = \int d^3 p |\tilde{\psi}(\mathbf{p})|^2 \quad (8.52)$$

de même que le produit scalaire

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int d^3 r \phi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \int d^3 p \tilde{\phi}^*(\mathbf{p}) \tilde{\psi}(\mathbf{p}) \quad (8.53)$$

Ces propriétés montrent que la transformée de Fourier établit une transformation à caractère unitaire entre les espaces de Hilbert $\mathcal{H}_{\mathbf{r}} = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3 r)$ et $\mathcal{H}_{\mathbf{p}} = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3 p)$.

Ces propriétés nous poussent à interpréter ce changement de représentations en analogie avec un changement de bases dans un espace de Hilbert. Les ondes planes obéissent en effet à une relation d'orthonormalité:

$$\int d^3 r e_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}) e_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \quad (8.54)$$

et à une relation de complétude:

$$\int d^3p e_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) e_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (8.55)$$

comme si les fonctions $\{e_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})\}$ formaient une base continue.

Cependant, les ondes planes n'appartiennent pas à l'espace de Hilbert $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3r)$ car elles ne sont pas des fonctions de carré intégrable. Pour vaincre cette difficulté, les mathématiciens Schwartz et Gel'fand ont inventé de nouveaux espaces de fonctions dans les années 1950-1960. Schwartz a défini la classe des fonctions indéfiniment différentiables à décroissance asymptotique rapide, satisfaisant les conditions suivantes:

$\psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{S}_{\mathbf{r}}$ ssi

- (1) $\psi(\mathbf{r})$ possède des dérivées continues de tous les ordres;
- (2) $\forall l, m, n, l', m', n' \in \mathbb{N}$:

$$\lim_{\|\mathbf{r}\| \rightarrow \infty} x^l y^m z^n \frac{\partial^{l'+m'+n'}}{\partial x^{l'} \partial y^{m'} \partial z^{n'}} \psi(x, y, z) = 0$$

De même, il a défini la classe $\mathcal{S}_{\mathbf{p}}$ des fonctions $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$ en impulsion qui sont indéfiniment différentiables et à décroissance asymptotique rapide. Ces classes de fonction ont les propriétés suivantes:

Théorème 1. *Les classes $\mathcal{S}_{\mathbf{r}}$ et $\mathcal{S}_{\mathbf{p}}$ sont des espaces vectoriels.*

Théorème 2. *Si $\psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{S}_{\mathbf{r}}$, alors sa transformée de Fourier $\tilde{\psi}(\mathbf{p}) \in \mathcal{S}_{\mathbf{p}}$ et vice versa.*

La première propriété est une conséquence du fait que les deux conditions imposées sur les fonctions respectent le principe de superposition linéaire.

La deuxième propriété est une conséquence des relations suivantes que nous écrivons dans le cas unidimensionnel pour la facilité:

$$\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^n \psi(x) = \int p^n \tilde{\psi}(p) \frac{e^{\frac{i}{\hbar} px}}{\sqrt{2\pi\hbar}} dp \quad (8.56)$$

$$x^{n'} \psi(x) = \int \left[\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \right)^{n'} \tilde{\psi}(p) \right] \frac{e^{\frac{i}{\hbar} px}}{\sqrt{2\pi\hbar}} dp \quad (8.57)$$

La relation (8.56) montre que, si $\tilde{\psi}(p)$ est à décroissance asymptotique rapide, la transformée de Fourier de $p^n \tilde{\psi}(p)$ existe $\forall n \in \mathbb{N}$, de sorte que $\psi(x)$ est indéfiniment différentiable. Réciproquement, puisque $\partial_p^{n'} \tilde{\psi}(p)$ est continue, la relation (8.57) implique que $\lim_{x \rightarrow \infty} x^{n'} \psi(x) = 0$ par le lemme de Riemann qui affirme que, si une fonction est continue, sa transformée de Fourier (directe ou inverse) s'annule aux grandes valeurs de son argument. En conséquence, $\psi(x) \in \mathcal{S}_x$ si $\tilde{\psi}(p) \in \mathcal{S}_p$. La réciproque se démontre de la même manière.

On notera que les espaces vectoriels \mathcal{S}_r et \mathcal{S}_p sont plus petits que les espaces de Hilbert $\mathcal{H}_r = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3r)$ et $\mathcal{H}_p = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3p)$ car ces espaces de Hilbert contiennent des fonctions discontinues. Les ondes planes n'appartiennent pas non plus aux espaces \mathcal{S}_r ou \mathcal{S}_p , mais elles appartiennent à ce que l'on appelle les espaces duals \mathcal{S}_r^\dagger ou \mathcal{S}_p^\dagger qui sont les espaces de toutes les formes linéaires continues sur \mathcal{S}_r ou \mathcal{S}_p . L'espace dual \mathcal{S}_r^\dagger contient non seulement les ondes planes $e_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})$ mais aussi les distributions de Dirac $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ et leurs dérivées de tous les ordres. Réciproquement, l'espace dual \mathcal{S}_p^\dagger contient les ondes planes $e_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}_0)$, ainsi que les distributions de Dirac $\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)$ et leurs dérivées.

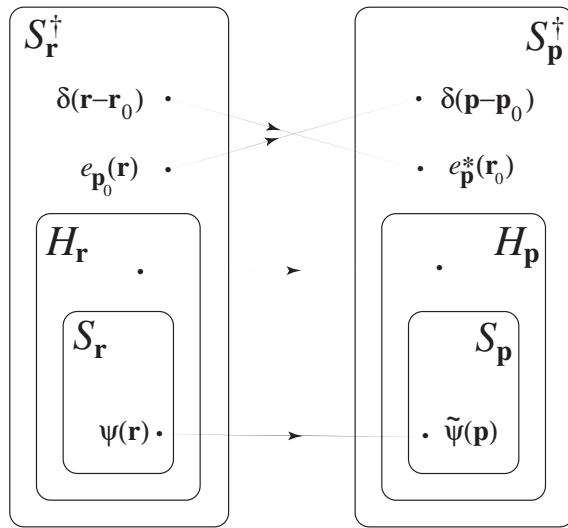


Fig. 8.2. Schéma montrant comment les espaces de Schwartz, leur dual et les espaces de Hilbert des représentations de position et d'impulsion sont interconnectés par la transformée de Fourier \mathcal{F} .

On observe que la transformée de Fourier d'une onde plane $e_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})$ est une distribution de Dirac par (8.54)

$$\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0) = \int e_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) e_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) d^3r \quad (8.58)$$

et vice versa

$$e_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}_0) = \int e_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) d^3 r \quad (8.59)$$

Les espaces de Schwartz, leur dual et les espaces de Hilbert sont emboîtés comme suit:

$$\mathcal{S}_{\mathbf{r}} \subset \mathcal{H}_{\mathbf{r}} \subset \mathcal{S}_{\mathbf{r}}^\dagger \quad \text{et} \quad \mathcal{S}_{\mathbf{p}} \subset \mathcal{H}_{\mathbf{p}} \subset \mathcal{S}_{\mathbf{p}}^\dagger \quad (8.60)$$

Ces espaces emboîtés sont appelés des triplets de Gel'fand. Nous pouvons résumer la situation par la figure 8.2. Grâce à l'introduction des espaces duals, les ondes planes et les distributions de Dirac acquièrent un statut mathématiquement acceptable d'états quantiques.

En représentation de position, les états quantiques sont donnés par des formes linéaires sur l'espace dual $\mathcal{S}_{\mathbf{r}}^\dagger$. Ces états quantiques généralisés sont définis sur l'espace $\mathcal{S}_{\mathbf{r}}$ des fonctions de test. Dans la représentation de position, les ondes planes $e_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})$ sont des états propres (généralisés) de l'opérateur d'impulsion

$$\hat{\mathbf{p}} e_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) = \mathbf{p}_0 e_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) \quad (8.61)$$

où

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla \quad \text{et} \quad \mathbf{p}_0 \in \mathbb{R}^3$$

et les distributions de Dirac $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ peuvent être interprétées comme des états propres (généralisés) de l'opérateur multiplicatif de position d'après la relation

$$\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \mathbf{r}_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \quad (8.62)$$

qui découle de $x\delta(x) = 0$.

En représentation d'impulsion, les états quantiques sont décrits par des formes linéaire de l'espace dual $\mathcal{S}_{\mathbf{p}}^\dagger$ définies sur l'espace $\mathcal{S}_{\mathbf{p}}$ des fonctions de test $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$. Les observables physiques sont associées à des opérateurs agissant sur l'espace dual $\mathcal{S}_{\mathbf{p}}^\dagger$. Les états propres (généralisés) de l'opérateur d'impulsion sont les distributions de Dirac $\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)$ car

$$\mathbf{p} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0) = \mathbf{p}_0 \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0) \quad (8.63)$$

tandis que les états propres (généralisés) de l'opérateur de position $\hat{\mathbf{r}} = i\hbar\partial_{\mathbf{p}}$ deviennent des ondes planes car

$$\hat{\mathbf{r}} e_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}_0) = \mathbf{r}_0 e_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}_0) \quad (8.64)$$

En représentation d'impulsion, l'équation de Schrödinger prend la forme intégrale différentielle suivante:

$$i\hbar\partial_t \tilde{\psi}(\mathbf{p}, t) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \tilde{\psi}(\mathbf{p}, t) + \int d^3 p' W(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \tilde{\psi}(\mathbf{p}', t) \quad (8.65)$$

où le noyau de l'opérateur d'énergie potentielle est donné par

$$W(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \equiv \int \frac{d^3r}{(2\pi\hbar)^3} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \quad (8.66)$$

La table 8.1 compare les différentes représentations possibles d'un système quantique.

Par ailleurs, si nous définissons le commutateur entre deux opérateurs \hat{A} et \hat{B} par

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (8.67)$$

nous observons que les commutateurs entre les opérateurs de position et d'impulsion prennent les mêmes valeurs quelque soit la représentation:

$$[\hat{r}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \quad (8.68)$$

Nous reviendrons sur cette observation plus loin.

En conclusion, la mécanique quantique peut se formuler dans différentes représentations qui sont toutes physiquement équivalentes, c'est-à-dire que le produit scalaire, la norme et les valeurs moyennes des observables physiques prennent les mêmes valeurs dans toutes les représentations pour les mêmes états quantiques.

Table 8.1. Tableau comparatif des différentes représentations d'un système quantique. On suppose ici que $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}_{n=1}^\infty$ forme une base discrète orthonormée de l'espace de Hilbert $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3r)$.

	représentation en position	représentation en impulsion	représentation en base discrète
état quantique	$\psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3r)$	$\tilde{\psi}(\mathbf{p}) \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3p)$	$\{\langle \varphi_n \psi \rangle\}_{n=1}^\infty \in \ell^2$
opérateur de position	\mathbf{r}	$i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}$	$\mathbf{r} = [\langle \varphi_m \mathbf{r} \varphi_n \rangle]_{m,n=1}^\infty$
états propres de position \mathbf{r}_0	$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$	$e_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}_0)$	$\{\varphi_n^*(\mathbf{r}_0)\}_{n=1}^\infty$
opérateur d'impulsion	$-i\hbar \nabla$	\mathbf{p}	$\mathbf{p} = [\langle \varphi_m i\hbar \nabla \varphi_n \rangle]_{m,n=1}^\infty$
états propres d'impulsion \mathbf{p}_0	$e_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})$	$\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)$	$\{\tilde{\varphi}_n^*(\mathbf{p}_0)\}_{n=1}^\infty$
équation d'évolution temporelle	(4.23)	(8.65)	(8.6)

8.4 Notations de Dirac et espace abstrait des états quantiques

Devant cette multiplication des représentations, Dirac a simplifié la situation en faisant remarquer que, dans chaque représentation, l'état quantique est décrit dans la base des états propres généralisés d'un certain opérateur: l'opérateur de position en représentation de position, celui d'impulsion en représentation d'impulsion et un certain opérateur hamiltonien \hat{H}_0 dans une représentation en base discrète des fonctions propres $\{\varphi_n\}$ de \hat{H}_0 . Un changement de base relie une représentation à l'autre. Cependant, le produit scalaire prend exactement la même valeur (complexe) dans toutes les représentations:

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{p} \tilde{\phi}^*(\mathbf{p}) \tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \sum_{n=1}^{\infty} \langle \phi | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \psi \rangle \quad (8.69)$$

Par analogie avec la dernière expression en base discrète, Dirac eût l'idée de poser que la fonction d'onde en représentation de position (ou d'impulsion) n'est rien d'autre que le produit scalaire

$$\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (8.70)$$

$$\tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p} | \psi \rangle \quad (8.71)$$

entre un état quantique abstrait $|\psi\rangle$ appelé un **ket** et un état propre généralisé $|\mathbf{r}\rangle$ (ou $|\mathbf{p}\rangle$) de l'opérateur de position (ou d'impulsion).

A chaque ket $|\psi\rangle$ est associé un **bra**

$$\langle \psi | \equiv |\psi\rangle^\dagger \quad (8.72)$$

On insistera ici sur le fait que, dans les notations de Dirac, l'intérieur du ket $| \dots \rangle$ contient tous les symboles qui permettent de déterminer univoquement le vecteur dans l'espace des états. On utilisera souvent le même symbole ψ que celui de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ associée à l'état $|\psi\rangle$ en représentation de position d'après (8.70). Cependant, on utilisera aussi très souvent un ou plusieurs nombres réels ou entiers qui sont les valeurs propres ou les indices des valeurs propres. Par exemple, on notera $|E_n\rangle$ ou $|n\rangle$ le $n^{\text{ième}}$ état propre de valeur propre E_n du hamiltonien \hat{H} . Un autre exemple est le ket $|\mathbf{r}\rangle$ qui est le vecteur propre de valeur propre \mathbf{r} de l'opérateur de position $\hat{\mathbf{r}}$. Dans ces cas, il devient essentiel de ne pas confondre le symbole apparaissant à l'intérieur d'un ket $| \dots \rangle$ avec la fonction d'onde correspondante: les deux sont distincts et différents dans la notations de Dirac.

On introduit le produit scalaire comme un produit entre un bra $\langle \phi | = |\phi\rangle^\dagger$ et un ket $|\psi\rangle$ de sorte que l'on retrouve la notation $\langle \phi | \psi \rangle$ du produit scalaire, ce qui est appelé un "bracket" en anglais. La nomenclature introduite par Dirac est donc un jeu de mots en anglais.

En notation de Dirac, l'équation (8.69) s'écrit donc

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} \langle \phi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \int d\mathbf{p} \langle \phi | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \langle \phi | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \psi \rangle \quad (8.73)$$

où l'on a utilisé la propriété du produit scalaire que $\langle \phi | \mathbf{r} \rangle = \langle \mathbf{r} | \phi \rangle^* = \phi(\mathbf{r})^*$ et de même en \mathbf{p} .

Dans les notations de Dirac, on suppose donc que l'état quantique du système est décrit par un vecteur ou ket d'un espace vectoriel complexe qui est l'espace abstrait \mathcal{E} des kets $|\psi\rangle$ tel que:

Espace vectoriel complexe:

$$\text{Si } |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle \in \mathcal{E} \text{ et } c_1, c_2 \in C, \text{ alors } c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle \in \mathcal{E} \quad (8.74)$$

L'espace des états peut être de dimension finie ou infinie.

On définit formellement¹ un espace vectoriel dual \mathcal{E}^\dagger appelé l'espace des bras $\langle\psi| \in \mathcal{E}^\dagger$, par une transposition et une conjugaison complexe qui transforment un ket en un bra

$$\langle\psi| = |\psi\rangle^\dagger \quad \text{et} \quad \langle\psi|^\dagger = |\psi\rangle \quad (8.75)$$

Le produit scalaire se définit comme une application de l'espace des états sur les nombres complexes:

Produit scalaire:

$$\text{Si } |\psi\rangle, |\phi\rangle \in \mathcal{E}, \text{ alors } \langle\phi|\psi\rangle \in C. \quad (8.76)$$

dont les propriétés sont les suivantes:

$$(1) \quad \langle\phi|\psi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle^* \quad (8.77)$$

$$(2) \quad \langle\phi| (a_1|\psi_1\rangle + a_2|\psi_2\rangle)\rangle = a_1\langle\phi|\psi_1\rangle + a_2\langle\phi|\psi_2\rangle \quad (8.78)$$

$$\langle(b_1|\phi_1\rangle + b_2|\phi_2\rangle)|\psi\rangle = b_1^*\langle\phi_1|\psi\rangle + b_2^*\langle\phi_2|\psi\rangle \quad (8.79)$$

$$(3) \quad \langle\psi|\psi\rangle \geq 0 \quad \text{et} \quad \langle\psi|\psi\rangle = 0 \quad \text{ssi} \quad |\psi\rangle = 0 \quad (8.80)$$

¹Il ne faut pas confondre l'espace dual \mathcal{E}^\dagger avec ceux définis à la section 8.3. En effet, l'espace des états abstraits contient des états qui correspondent aux ondes planes qui appartiennent à \mathcal{S}_p^\dagger , par exemple.

La propriété (2) signifie que le produit scalaire est linéaire à droite et antilinéaire à gauche.

Grâce au produit scalaire, on peut définir une norme et puis une distance comme expliqué dans le chapitre 6.

Dans cet espace abstrait \mathcal{E} , ce sont des opérateurs abstraits qui agissent. On y définit donc un opérateur abstrait de position $\hat{\mathbf{r}}$ et un opérateur abstrait d'impulsion $\hat{\mathbf{p}}$. Ces opérateurs servent à définir d'autres opérateurs abstraits qui sont des fonctions des opérateurs abstraits de position et d'impulsion. Par exemple, on définit un opérateur hamiltonien selon

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}}) \quad (8.81)$$

où l'opérateur abstrait d'énergie potentielle est défini par

$$V(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{l,m,n=0}^{\infty} \frac{1}{l!m!n!} \frac{\partial^{l+m+n} V(x_0, y_0, z_0)}{\partial x^l \partial y^m \partial z^n} (\hat{x} - x_0)^l (\hat{y} - y_0)^m (\hat{z} - z_0)^n \quad (8.82)$$

si le potentiel est analytique autour du point $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$.

Les états propres abstraits des opérateurs de position et d'impulsion forment des bases continues, orthonormées et complètes de l'espace \mathcal{E} comme résumé à la table 8.2. Grâce aux notations de Dirac, nous pouvons simplifier l'écriture des états en ne retenant que les indices des fonctions d'onde d'une base discrète et poser $|n\rangle \equiv |\varphi_n\rangle$.

Table 8.2. Tableau des propriétés des états propres des opérateurs abstraits de position et d'impulsion.

	position	impulsion	hamiltonien
équation aux valeurs propres	$\hat{\mathbf{r}} \mathbf{r}\rangle = \mathbf{r} \mathbf{r}\rangle$	$\hat{\mathbf{p}} \mathbf{p}\rangle = \mathbf{p} \mathbf{p}\rangle$	$\hat{H}_0 n\rangle = E_n n\rangle$
orthonormalité	$\langle \mathbf{r} \mathbf{r}'\rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$	$\langle \mathbf{p} \mathbf{p}'\rangle = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$	$\langle m n\rangle = \delta_{mn}$
complétude	$\int d\mathbf{r} \mathbf{r}\rangle\langle \mathbf{r} = \hat{I}$	$\int d\mathbf{p} \mathbf{p}\rangle\langle \mathbf{p} = \hat{I}$	$\sum_n n\rangle\langle n = \hat{I}$
représentation	$\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} \psi\rangle$	$\tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p} \psi\rangle$	$a_n = \langle n \psi\rangle$

On remarquera que, lorsque la base est continue, l'orthonormalité s'exprime en termes d'un delta de Dirac à la place d'un delta de Kronecker. Il faut faire

très attention au fait qu'un delta de Dirac n'est pas une fonction mais le noyau intégral d'une distribution. En particulier, le delta de Dirac $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ n'est pas défini lorsque $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ où le delta devient infini. Par conséquent, il faut insister sur le fait que l'expression $\langle \mathbf{r} | \mathbf{r} \rangle$ n'a aucun sens ni mathématique, ni physique ! La notation \hat{I} désigne l'opérateur identité sur l'espace vectoriel \mathcal{E} . C'est grâce aux relations de complétude que l'on déduit les relations équivalentes (8.69) pour le produit scalaire. En effet, pour exprimer le produit scalaire en représentation de position, il faut utiliser la relation de complétude des états propres de position comme suit:

$$\langle \phi | \psi \rangle = \langle \phi | \hat{I} | \psi \rangle \quad (8.83)$$

$$= \langle \phi | \left(\int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| \right) | \psi \rangle \quad (8.84)$$

$$= \int d\mathbf{r} \langle \phi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (8.85)$$

$$= \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (8.86)$$

La relation de complétude est utilisée pour passer de (8.83) à (8.84). Le passage de (8.84) à (8.85) s'effectue en utilisant la propriété des opérateurs que

$$\forall c_1, c_2 \in \mathbb{C} : (c_1 \hat{A}_1 + c_2 \hat{A}_2) | \psi \rangle = c_1 (\hat{A}_1 | \psi \rangle) + c_2 (\hat{A}_2 | \psi \rangle) \quad (8.87)$$

ainsi que la propriété (8.78) du produit scalaire. Enfin, la définition (8.70) des fonctions d'onde et la propriété (8.77) du produit scalaire permet d'obtenir (8.86). Un raisonnement analogue permet d'obtenir le produit scalaire (8.69) dans les autres représentations.

Le passage de la représentation de position à celle d'impulsion devient possible avec la définition:

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \equiv \frac{\exp(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \quad (8.88)$$

qui exprime le fait qu'un état quantique d'impulsion \mathbf{p} est décrit par une onde plane en représentation de position. Grâce à cette définition, nous retrouvons tout d'abord le résultat que le passage de la représentation de position à celle d'impulsion s'effectue par une transformée de Fourier. En effet

$$\tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (8.89)$$

$$= \int d\mathbf{r} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle^* \quad (8.90)$$

$$= \int d^3r \psi(\mathbf{r}) \frac{e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \quad (8.91)$$

C.Q.F.D.

Nous observons ici que le produit scalaire (8.88) entre les états des bases continues $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ et $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ joue le même rôle que les produits scalaires (8.25) entre les états des bases discrètes $\{|\varphi_n\rangle\}$ et $\{|\chi_n\rangle\}$: $U_{\mathbf{rp}} = \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle$. Le produit scalaire (8.88) définit donc la transformation unitaire du changement de bases qui permet de passer de la représentation d'impulsion à celle de position.

De plus, nous retrouvons aussi le résultat déjà établi que l'opérateur d'impulsion est donné par $(-i\hbar\nabla)$ en représentation de position. En effet,

$$\hat{\mathbf{p}} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| \quad (8.92)$$

$$= \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} |\mathbf{r}\rangle \mathbf{p} \frac{e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \langle \mathbf{p}| \quad (8.93)$$

$$= \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} |\mathbf{r}\rangle (-i\hbar\nabla) \frac{e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \langle \mathbf{p}| \quad (8.94)$$

$$= \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} |\mathbf{r}\rangle (-i\hbar\nabla) \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p}| \quad (8.95)$$

$$= \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle (-i\hbar\nabla) \langle \mathbf{r}| \quad (8.96)$$

de sorte que

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle = \int d\mathbf{r}' \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle (-i\hbar\nabla') \langle \mathbf{r}' | \psi \rangle \quad (8.97)$$

$$= \int d\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [-i\hbar\nabla' \psi(\mathbf{r}')] \quad (8.98)$$

$$= -i\hbar\nabla \psi(\mathbf{r}) \quad (8.99)$$

C.Q.F.D.

Enfin, les commutateurs entre positions et impulsions sont donnés par

$$[\hat{r}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \hat{I} \quad (8.100)$$

En effet, d'après (8.89)-(8.93), nous avons que

$$[\hat{r}_\alpha, \hat{p}_\beta] = \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \left[r_\alpha, -i\hbar \frac{\partial}{\partial r_\beta} \right] \langle \mathbf{r}| \quad (8.101)$$

$$= \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle i\hbar \delta_{\alpha\beta} \langle \mathbf{r}| \quad (8.102)$$

$$= i\hbar \delta_{\alpha\beta} \hat{I} \quad (8.103)$$

C.Q.F.D.

Toutes les relations obtenues précédemment se démontrent de manière analogue.

On remarquera que l'espace \mathcal{E} des états quantiques est un espace plus grand qu'un espace de Hilbert car il contient des états comme les états propres $|\mathbf{r}\rangle$ de position qui ne correspondent à aucune fonction d'onde de carré sommable. L'espace des états contient en effet des états correspondant à des distributions comme les distributions de Dirac. L'espace \mathcal{E} des états se subdivise donc en plusieurs sous-ensembles selon la structure des triplets de Gel'fand (8.60). L'espace \mathcal{E} des états correspondrait par exemple à l'espace \mathcal{S}_r^\dagger contenant les distributions de Schwartz. A l'intérieur de l'espace \mathcal{E} on trouve des états correspondant aux fonctions de carré sommable de \mathcal{H}_r ou aux fonctions de test de \mathcal{S}_r . Il ne faut pas confondre ici le dual qui associe \mathcal{S}_r^\dagger à \mathcal{S}_r avec le dual qui associe \mathcal{E}^\dagger à \mathcal{E} . Le premier a un fondement mathématique non-trivial tandis que le second est purement notationnel et a pour but d'écrire des bras $\langle\psi|$ qui sont des vecteurs lignes associés aux kets $|\psi\rangle$ qui sont des vecteurs colonnes. On remarquera ici que les notations de Dirac permettent de définir le produit $|\phi\rangle\langle\psi|$ qui est un opérateur (ou matrice carrée obtenue en multipliant le vecteur colonne $|\phi\rangle$ avec le vecteur ligne $\langle\psi|$).

8.5 Postulats de la mécanique quantique

Grâce aux résultats obtenus par induction dans la première partie du cours, grâce à notre travail de comparaison des différentes représentations et grâce à l'introduction des notations de Dirac, nous pouvons résumer la mécanique quantique en les quatre postulats suivants:

1. *A tout instant temporel, l'état d'un système quantique est représenté par un vecteur ou ket $|\psi\rangle$ appartenant à un espace vectoriel complexe \mathcal{E} muni d'un produit scalaire $\langle\phi|\psi\rangle$.*
2. *Les observables physiques d'un système quantique sont associées à des opérateurs linéaires et hermitiens \hat{A} agissant sur l'espace des états \mathcal{E} : $\langle\phi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\phi\rangle^*$.*
3. *L'évolution temporelle des états est déterminée par l'équation de Schrödinger*

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\psi\rangle = \hat{H}(t)|\psi\rangle \quad (8.104)$$

en termes de l'opérateur de l'énergie ou opérateur hamiltonien $\hat{H}(t)$.

4. *Si le système est dans l'état $|\psi\rangle$, la valeur attendue pour l'observable \hat{A} est égale à*

$$\langle\hat{A}\rangle \equiv \frac{\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}, \text{ si } \langle\psi|\psi\rangle < \infty \quad (8.105)$$

Remarques: Le premier postulat exprime le principe de superposition linéaire des états quantiques. Ce principe est préservé par l'action des opérateurs car ceux-ci sont linéaires (2ième postulat), ainsi que par l'évolution temporelle car l'équation de Schrödinger est aussi linéaire (3ième postulat).

Par ailleurs, le 3ième postulat assure la préservation du produit scalaire et de la norme au cours de l'évolution temporelle entre l'instant initial t_0 et le temps courant t :

$$\langle \phi_t | \psi_t \rangle = \langle \phi_0 | \psi_0 \rangle \quad (8.106)$$

et

$$\|\psi_t\| = \sqrt{\langle \psi_t | \psi_t \rangle} = \sqrt{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} = \|\psi_0\| \quad (8.107)$$

En effet, nous avons que

$$\frac{d}{dt} \langle \phi_t | \psi_t \rangle = \left(\frac{d}{dt} \langle \phi_t | \right) |\psi_t\rangle + \langle \phi_t | \frac{d}{dt} |\psi_t\rangle \quad (8.108)$$

$$= -\frac{1}{i\hbar} \langle \phi_t | \hat{H}(t) | \psi_t \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \phi_t | \hat{H}(t) | \psi_t \rangle = 0 \quad (8.109)$$

car l'opérateur hamiltonien est hermitien. C. Q. F. D. Ce résultat assure la conservation globale de la probabilité $\|\psi_t\|^2$ associée à un état quantique. On notera de plus que l'éq. (8.106) implique que l'évolution temporelle est régie par une transformation unitaire de l'espace des états.

En ce qui concerne le 4ième postulat, nous verrons plus loin comment les probabilités et les densités de probabilité s'introduisent naturellement comme les valeurs attendues d'un type particulier d'observables. Il n'est donc pas nécessaire de rajouter ici un postulat pour définir les probabilités et les densités de probabilité.

8.6 Observables et opérateurs

En mécanique quantique, les observables physiques sont représentées par des opérateurs hermitiens agissant sur les états quantiques du système d'après le deuxième postulat. C'est le cas pour les opérateurs de position, d'impulsion, d'énergie (opérateur hamiltonien), de moment cinétique, etc ...

Nous observons que des opérateurs tels que l'opérateur hamiltonien ou celui du moment cinétique se construisent comme des fonctions des opérateurs plus fondamentaux que sont les opérateurs de position et d'impulsion. Ces fonctions d'opérateurs se construisent par multiplication des opérateurs par des nombres réels ou complexes, par addition des opérateurs, et par multiplication des opérateurs entre eux. On définit aussi une opération de prise de l'adjoint d'un opérateur qui est la transposée complexe conjuguée de l'opérateur tel que

$$\langle \phi | \hat{A}^\dagger | \psi \rangle \equiv \langle \psi | \hat{A} | \phi \rangle^* \quad (8.110)$$

Les opérateurs qui sont auto-adjoints sont les opérateurs hermitiens tel que $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$.

Ces opérations mathématiques entre les opérateurs hermitiens d'un système quantique engendrent une *algèbre* \mathcal{A} d'opérateurs linéaires agissant sur l'espace des états:

Si $\hat{A}_1, \hat{A}_2 \in \mathcal{A}$ et $c_1, c_2 \in \mathbb{C}$ alors :

$$\begin{aligned} c_1 \hat{A}_1 + c_2 \hat{A}_2 &\in \mathcal{A}; \\ \hat{A}_1 \hat{A}_2 &\in \mathcal{A}; \\ \hat{A}_1^\dagger \text{ et } \hat{A}_2^\dagger &\in \mathcal{A}. \end{aligned} \quad (8.111)$$

L'addition et les multiplications permettent de définir des fonctions d'opérateurs par des séries de Taylor convergentes:

$$F(\hat{A}) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n F}{dx^n}(0) \hat{A}^n, \quad (8.112)$$

$$F(\hat{A}_1, \hat{A}_2) \equiv \sum_{n_1, n_2=0}^{\infty} \frac{1}{n_1! n_2!} \frac{\partial^{n_1+n_2} F}{\partial x_1^{n_1} \partial x_2^{n_2}}(0, 0) \hat{A}_1^{n_1} \hat{A}_2^{n_2}. \quad (8.113)$$

Il est important de remarquer que l'algèbre \mathcal{A} contient des opérateurs qui ne sont pas hermitiens. En effet, un commutateur entre deux opérateurs hermitiens $\hat{A}_1 = \hat{A}_1^\dagger$ et $\hat{A}_2 = \hat{A}_2^\dagger$ défini par:

$$[\hat{A}_1, \hat{A}_2] \equiv \hat{A}_1 \hat{A}_2 - \hat{A}_2 \hat{A}_1 \quad (8.114)$$

est antihermitien car $[\hat{A}_1, \hat{A}_2]^\dagger = -[\hat{A}_1, \hat{A}_2]$. Un exemple est fourni par le commutateur (8.100) entre les opérateurs de position et d'impulsion. L'algèbre des opérateurs quantiques est donc plus grande que l'ensemble des observables. Par conséquent, les observables ne forment pas une algèbre.

En mécanique quantique, nous avons donc la structure suivante pour la description d'un système physique. Il existe trois ensembles d'objets mathématiques distincts et interconnectés: (1) l'espace des états; (2) l'algèbre des opérateurs incluant les observables physiques représentées par des opérateurs auto-adjoints; (3) l'ensemble des valeurs attendues pour les opérateurs lorsque le système quantique est dans un état donné. La valeur attendue d'un opérateur quelconque appartient en général aux nombres complexes, alors que la valeur attendue d'une observable appartient au sous-ensemble des nombres réels d'après le 4ième postulat. Cette

structure de description est illustrée à la fig. 8.3.

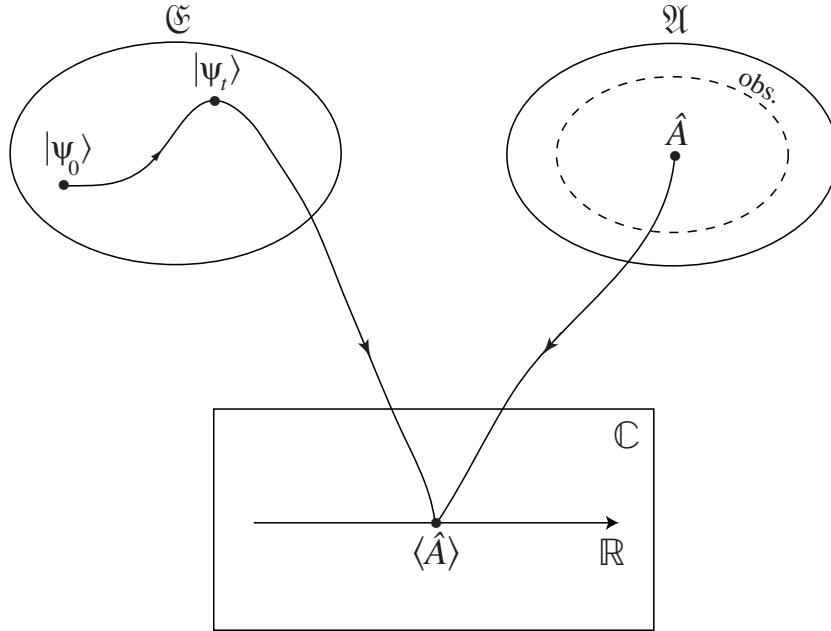


Fig. 8.3. Structure de description d'un système quantique.

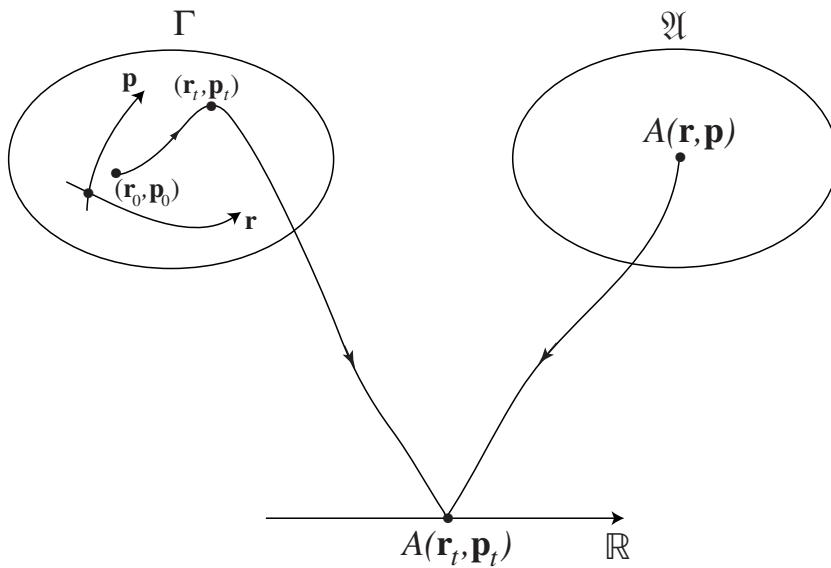


Fig. 8.4. Structure de description d'un système classique.

Il est instructif de comparer à la structure de description de la mécanique

classique. En mécanique classique, l'espace des états est l'espace des phases qui est la variété différentiable formée par les positions et les impulsions de toutes les particules du système classique: $\Gamma = \{(\mathbf{r}_t, \mathbf{p}_t)\}$. Les observables classiques sont des fonctions $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ définies sur l'espace des phases, comme par exemple l'énergie ou le moment cinétique du système de particules. Ces fonctions engendrent aussi une algèbre par addition, par multiplication par des nombres réels, et par multiplication entre elles. Contrairement à une algèbre quantique qui est non-commutative, une algèbre classique est commutative car la multiplication de deux fonctions sur l'espace des phases est commutative, ce qui est la différence essentielle entre les mécaniques classique et quantique. L'ensemble des valeurs attendues pour les grandeurs classiques sont les valeurs prises par les fonctions $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ lorsque l'on donne aux positions et aux impulsions les valeurs $(\mathbf{r}_t, \mathbf{p}_t)$ prises par le système classique au temps t courant, c'est-à-dire $\langle A \rangle = A(\mathbf{r}_t, \mathbf{p}_t)$. La structure de description de la mécanique classique est montrée schématiquement sur la fig. 8.4.

Le 4ième postulat crée une autre différence essentielle entre les descriptions classique et quantique. En mécanique classique, si une observable F est une fonction $F(A)$ d'une autre observable A , alors la valeur attendue $\langle F \rangle$ de l'observable F est donnée par cette même fonction $F(\langle A \rangle)$ de la valeur attendue $\langle A \rangle$ de l'autre observable

$$\text{mécanique classique: } \langle F(A) \rangle = F(\langle A \rangle). \quad (8.115)$$

Mais cette propriété apparemment anodine n'est plus vraie en mécanique quantique

$$\text{mécanique quantique: } \langle F(A) \rangle \neq F(\langle A \rangle) \quad (8.116)$$

car en général

$$\frac{\langle \psi | F(\hat{A}) | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \neq F \left(\frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \right) !!! \quad (8.117)$$

La mesure de chaque observable devient donc un problème en soi dans le monde quantique où une fonction d'une observable est une autre observable.

Cette conclusion qui découle du 4ième postulat va nous obliger à rechercher les conditions sous lesquelles on aurait une égalité dans (8.117). Une telle égalité ne tient que pour des états bien particuliers que nous allons caractériser dans la section suivante.

8.7 Vecteur propre, valeur propre et incertitude

8.7.1 Pourquoi des problèmes aux valeurs propres ?

On peut se demander s'il n'existe pas des états particuliers pour lesquels nous aurions une égalité dans (8.117). Si l'égalité tenait pour une fonction $F(x)$ arbitraire, elle tiendrait aussi pour la fonction $F(x) = x^2$. Pour ce choix, la question

est donc de savoir pour quels états $|\psi\rangle$, nous avons

$$\frac{\langle\psi|\hat{A}^2|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle^2}{\langle\psi|\psi\rangle^2} ? \quad (8.118)$$

Comme on suppose que \hat{A} décrit une observable, cet opérateur est hermitien, $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ et l'égalité peut se réécrire comme

$$\langle\psi|\psi\rangle \langle\psi|\hat{A}^\dagger\hat{A}|\psi\rangle = |\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle|^2 \quad (8.119)$$

Or nous avons l'inégalité de Schwarz selon laquelle pour deux états quelconques $|\psi\rangle$ et $|\phi\rangle$:

Inégalité de Schwarz. Si $|\psi\rangle, |\phi\rangle \in \mathcal{E}$, alors

$$\langle\psi|\psi\rangle \langle\phi|\phi\rangle \geq |\langle\psi|\phi\rangle|^2 \quad (8.120)$$

où l'égalité tient ssi $|\psi\rangle$ est proportionnel à $|\phi\rangle$.

Démonstration. Comme la norme au carré est toujours positive, nous avons

$$\| |\psi\rangle - \lambda |\phi\rangle \| ^2 \geq 0 \quad (8.121)$$

avec l'égalité à zéro ssi $|\psi\rangle = \lambda |\phi\rangle$. Si nous développons la norme au carré, nous trouvons l'expression

$$\langle\phi|\phi\rangle |\lambda|^2 - 2 \cos(\theta - \alpha) |\langle\phi|\psi\rangle| |\lambda| + \langle\psi|\psi\rangle \geq 0 \quad (8.122)$$

où α est la phase de $\langle\phi|\psi\rangle$ et θ est celle de λ . Le pire cas où cette inégalité risquerait de ne plus être satisfaite est celui où $\cos(\theta - \alpha) = 1$. Dans ce cas, il n'existe pas de valeur de $|\lambda|$ qui viole l'inégalité pour autant que les deux racines de la forme quadratique

$$|\lambda| = \frac{1}{\langle\phi|\phi\rangle} \left(|\langle\phi|\psi\rangle| \pm \sqrt{|\langle\phi|\psi\rangle|^2 - \langle\psi|\psi\rangle \langle\phi|\phi\rangle} \right) \quad (8.123)$$

n'existent pas. Ces racines n'existent pas si l'expression sous la racine carrée est négative, ce qui donne l'inégalité de Schwarz (8.120). Si l'égalité tient dans (8.120), il existe une valeur de $|\lambda|$ qui annule (8.121). Comme la norme d'un vecteur est nulle ssi le vecteur est nul, on trouve que $|\psi\rangle = \lambda |\phi\rangle$. Réciproquement si $|\psi\rangle = \lambda |\phi\rangle$, l'éq. (8.120) devient une égalité. C. Q. F. D.

L'inégalité de Schwarz s'applique à l'équation (8.119) en prenant $|\phi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$. Nous pouvons conclure que l'égalité (8.119) tient ssi $\hat{A}|\psi\rangle$ est proportionnel à $|\psi\rangle$, c'est-à-dire si $|\psi\rangle$ est un *vecteur propre* de l'opérateur \hat{A}

$$\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle \quad (8.124)$$

La constante de proportionalité a est appelée la *valeur propre* associée au vecteur propre $|\psi\rangle = |a\rangle$.

Il est remarquable que le raisonnement précédent permette d'introduire naturellement la notion de vecteur propre et de valeur propre.

On peut donc dire que l'égalité (8.117) tient si et seulement si le système quantique est dans un état propre $|a\rangle$ normalisé à $\langle a|a\rangle = 1$ de l'observable \hat{A} en question. En effet, d'après (8.112), nous avons

$$\begin{aligned}\langle a|F(\hat{A})|a\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n F}{dx^n}(0) \langle a|\hat{A}^n|a\rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n F}{dx^n}(0) a^n \\ &= F(a) = F(\langle a|\hat{A}|a\rangle)\end{aligned}\quad (8.125)$$

Ce résultat peut se reformuler en termes de l'incertitude sur la mesure d'une observable \hat{A} . En mécanique quantique, l'égalité (8.118) n'est en général pas satisfaite de sorte qu'il existe une incertitude ou un écart quadratique moyen pour une observable lorsque le système est dans l'état $|\psi\rangle$. Cette *incertitude* peut être définie par

$$\begin{aligned}\Delta_{\psi} A &\equiv \sqrt{\langle \psi | (\hat{A} - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle)^2 | \psi \rangle} \\ &= \sqrt{\langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^2}\end{aligned}\quad (8.126)$$

pour $\langle \psi | \psi \rangle = 1$.

La question précédente (8.118) est donc de savoir pour quels états il n'y a pas d'incertitude sur une observable \hat{A} , dans le sens où la valeur attendue pour \hat{A} suffit pour connaître les valeurs attendues de toutes les fonctions $F(\hat{A})$. Ces états sont nécessairement les états propres de \hat{A} pour lesquels $\Delta A = 0$.

On peut donc conclure que:

L'incertitude sur une observable est nulle $\Delta A = 0$ et $\langle F(\hat{A}) \rangle = F(\langle \hat{A} \rangle)$ si et seulement si le système quantique est dans un état propre $|a\rangle$ de l'observable \hat{A} . Dans ce cas, la valeur attendue de l'observable est précisément la valeur propre correspondante: $\langle \hat{A} \rangle = a$. On dira que la mesure de l'observable \hat{A} est certainessi le système quantique est dans un des états propres de cette observable. Autrement dit, la mesure de l'observable \hat{A} ne peut donner avec certitude qu'une des valeurs propres de \hat{A} .

8.7.2 Le cas des opérateurs hermitiens

La question suivante est de savoir si le caractère hermitien des observables nous apporte une propriété sur les valeurs propres et les vecteurs propres de ces opérateurs. La réponse est affirmative car:

Théorème. *Si \hat{A} est un opérateur hermitien, ses valeurs propres sont réelles et les vecteurs propres de valeurs propres distinctes sont orthogonaux.*

Avant de démontrer cette propriété, nous noterons qu'un vecteur propre est nécessairement normalisable car le raisonnement précédent de (8.117) à (8.126) utilise très explicitement l'hypothèse que $\langle \psi | \psi \rangle < \infty$. Ceci est en accord avec la définition rigoureuse de vecteur propre. La propriété précédente est strictement basée sur cette hypothèse, ce qui limite cette propriété au spectre discret de l'opérateur. Son extension au spectre continu passe par d'autres hypothèses (voir ci-dessous).

Démonstration. On suppose pour la simplicité des notations que les valeurs propres sont non-dégénérées. Soient $\{a_n\}$ les valeurs propres de \hat{A} de vecteurs propres $\{|a_n\rangle\}$

$$\hat{A}|a_n\rangle = a_n|a_n\rangle \quad (8.127)$$

Si on prend le produit scalaire de (8.127) avec le bra $\langle a_m|$ on obtient

$$\langle a_m|\hat{A}|a_n\rangle = a_n\langle a_m|a_n\rangle \quad (8.128)$$

De même, si on remplace n par m dans (8.127) et que l'on prend le produit scalaire avec le bra $\langle a_n|$ on obtient d'autre part

$$\langle a_n|\hat{A}|a_m\rangle = a_m\langle a_n|a_m\rangle \quad (8.129)$$

Comme \hat{A} est hermitien, on peut prendre le complexe conjugué de (8.129) et transformer cette équation en

$$\langle a_m|\hat{A}|a_n\rangle = a_m^*\langle a_m|a_n\rangle \quad (8.130)$$

En prenant la différence entre (8.128) et (8.130), on a

$$(a_n - a_m^*)\langle a_m|a_n\rangle = 0 \quad (8.131)$$

Si on pose $m = n$, (8.131) devient

$$(a_n - a_n^*)\langle a_n|a_n\rangle = 0 \quad (8.132)$$

de sorte que $a_n = a_n^*$ puisqu'un vecteur propre n'est pas un vecteur nul: $\langle a_n|a_n\rangle \neq 0$. Par conséquent, la valeur propre est réelle. Puisque les valeurs propres sont réelles, (8.131) devient

$$(a_n - a_m)\langle a_m|a_n\rangle = 0 \quad (8.133)$$

de sorte que $\langle a_m|a_n\rangle = 0$ si $a_m \neq a_n$. Dès lors, les vecteurs propres associés à des valeurs propres distinctes sont orthogonaux. C. Q. F. D.

8.7.3 Discussion à propos du spectre continu

Pour étendre cette propriété au spectre continu, on peut procéder comme suit. Si \hat{A} est un opérateur hermitien sur un espace de Hilbert \mathcal{H} , considérons une base discrète de vecteurs orthonormés $\{|\phi_n\rangle\}_{n=1}^{\infty}$. On peut représenter tout vecteur $|\psi\rangle$ de \mathcal{H} par la suite $\{c_n\}_{n=1}^{\infty}$ des coefficients de son développement dans cette base orthonormale

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n |\phi_n\rangle, \quad \|\psi\|^2 = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 \quad (8.134)$$

Ces suites sont des vecteurs $\mathbf{c} = \{c_n\}_{n=1}^{\infty}$ qui forment un nouvel espace de Hilbert ℓ^2 qui est isomorphe à \mathcal{H} . Dans la base orthonormale, on peut représenter l'opérateur \hat{A} par la matrice infinie

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & \dots \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & \dots \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (8.135)$$

où les éléments de matrice sont donnés par les produits scalaires

$$A_{mn} = \langle \phi_m | \hat{A} | \phi_n \rangle \quad (8.136)$$

L'adjointe d'une matrice \mathbf{A} est définie comme la matrice transposée et complexe conjuguée

$$\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}^{T*} \quad (8.137)$$

Si l'opérateur est hermitien, la matrice correspondante est aussi hermitienne $\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}$.

En représentation matricielle, l'équation aux valeurs propres (8.124) prend la forme suivante

$$\sum_n A_{mn} c_n = a c_m \quad (8.138)$$

Ce système linéaire et homogène est ici infini, ce qui constitue une difficulté. Si les éléments de matrice décroissent vers zéro lorsque m et n croissent, on peut espérer résoudre ce problème en tronquant la matrice en une matrice finie $\tilde{\mathbf{A}}$ si on ne retient que les $N \times N$ éléments $m, n = 1, 2, 3, \dots, N$. Comme la matrice tronquée est encore hermitienne, les valeurs propres approchées \tilde{a} sont réelles par le théorème connu d'algèbre linéaire.

La grande question qui se pose est de savoir si les valeurs propres approchées vont converger vers des valeurs limites lorsque $N \rightarrow \infty$. Si c'est le cas, ces valeurs limites sont aussi réelles et peuvent être considérées comme les valeurs propres a_n du spectre discret. Par contre, dans certains cas, les valeurs propres approchées ne convergent pas mais s'accumulent en grand nombre sur des intervalles de la

droite réelle. Dans ces cas, nous avons affaire à un spectre continu. Le spectre continu ainsi défini sera nécessairement réel. Dans le spectre continu, les valeurs propres approchées s'accumulent selon une mesure $\mu(da)$ qui peut être absolument continue ou singulière par rapport à la mesure de Lebesgue da .²

Si a appartient au spectre continu, on parlera de valeur propre généralisée. Il existe alors un certain vecteur \mathbf{c} solution de (8.138), mais ce vecteur n'est plus normalisable en général: $\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 = \infty$! Ces vecteurs n'appartiennent donc plus à l'espace de Hilbert de départ mais à un espace plus grand. On parlera de vecteur propre généralisé.

8.7.4 Décomposition spectrale d'un opérateur hermitien

Si l'opérateur \hat{A} admet un spectre discret σ_d et un spectre absolument continu σ_{ac} , il admet des vecteurs propres généralisés ou non

$$\hat{A}|a_n, j\rangle = a_n|a_n, j\rangle, \quad \text{pour } a_n \in \sigma_d \quad \text{et } j = 1, \dots, g_n; \quad (8.139)$$

$$\hat{A}|a, j\rangle = a|a, j\rangle, \quad \text{pour } a \in \sigma_{ac} \quad \text{et } j = 1, \dots, g(a); \quad (8.140)$$

où j est un entier donnant la dégénérescence de la valeur propre généralisée ou non. g_n est la multiplicité de la valeur propre $a_n \in \sigma_d$, tandis que $g(a)$ est celle de la valeur propre généralisée $a \in \sigma_{ac}$. Le spectre continu se décompose en différentes branches encore appelées canaux $\sigma_{ac} = \bigcup_{j=1}^c \sigma_{ac,j}$. Les vecteurs propres généralisés ou non peuvent être choisis pour satisfaire les conditions généralisées d'orthonormalité

$$\begin{aligned} \langle a_m, i | a_n, j \rangle &= \delta_{mn} \delta_{ij} \\ \langle a_m, i | a, k \rangle &= 0 \\ \langle a, k | a', l \rangle &= \delta(a - a') \delta_{kl} \end{aligned} \quad (8.141)$$

pour $i = 1, \dots, g_m$; $j = 1, \dots, g_n$; $k = 1, \dots, g(a)$; $l = 1, \dots, g(a')$; et avec $a_m, a_n \in \sigma_d$ et $a, a' \in \sigma_{ac}$. Ces vecteurs propres généralisés forment une base complète sur l'espace des états:

$$\sum_{a_n \in \sigma_d} \sum_{j=1}^{g_n} |a_n, j\rangle \langle a_n, j| + \int_{\sigma_{ac}} \sum_{j=1}^{g(a)} |a, j\rangle \langle a, j| da = \hat{I} \quad (8.142)$$

²Un exemple d'un spectre continu serait un spectre concentré sur un ensemble de Cantor. Un tel spectre apparaît pour l'opérateur hamiltonien d'une particule dans certains potentiels quasipériodiques (à deux périodes spatiales). Dans la suite, nous supposerons que le spectre continu est absolument continu par rapport à la mesure de Lebesgue, ce qui est la situation la plus commune.

de sorte qu'un opérateur $F(\hat{A})$ y admet la décomposition spectrale suivante:

$$F(\hat{A}) = \sum_{a_n \in \sigma_d} \sum_{j=1}^{g_n} |a_n, j\rangle F(a_n) \langle a_n, j| + \int_{\sigma_{ac}} \sum_{j=1}^{g(a)} |a, j\rangle F(a) \langle a, j| da \quad (8.143)$$

La valeur attendue de cette observable aura donc la décomposition suivante

$$\langle \psi | F(\hat{A}) | \psi \rangle = \sum_{a_n \in \sigma_d} \sum_{j=1}^{g_n} F(a_n) |\langle a_n, j | \psi \rangle|^2 + \int_{\sigma_{ac}} \sum_{j=1}^{g(a)} F(a) |\langle a, j | \psi \rangle|^2 da \quad (8.144)$$

8.8 Interprétation statistique et probabilité

8.8.1 Comment la probabilité s'introduit-elle ?

Dans une expérience comme celle de Tonomura et al.,³ la position d'arrivée d'électrons est observée grâce à un écran fluorescent. Les photons émis par l'écran sont collectés par une caméra qui enregistre la figure d'interférence des électrons selon une discrétisation de l'écran fluorescent en petites cellules. Dans ce cas particulier, on peut supposer que la grandeur observable est

$$\hat{D}_{\mathbf{r}, \epsilon} = \Delta_\epsilon(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) \quad (8.145)$$

où $\hat{\mathbf{r}}$ est l'opérateur de position multidimensionnelle et où \mathbf{r} sont les coordonnées multidimensionnelles du centre d'une des cellules de détection de la caméra. $\Delta_\epsilon(\mathbf{R})$ est une fonction de la position \mathbf{R} qui est centrée sur $\mathbf{R} = 0$ avec une largeur ϵ qui est le paramètre déterminant la résolution spatiale de la caméra vidéo. La forme particulière de la fonction $\Delta_\epsilon(\mathbf{R})$ est caractéristique de la discrétisation spatiale effectuée par la caméra. Comme ϵ est supposé suffisamment petit, on peut idéaliser l'observable (8.145) par l'opérateur hermitien

$$\hat{D}_{\mathbf{r}} = \delta(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) \quad (8.146)$$

où $\delta(\mathbf{R})$ est une distribution de Dirac multidimensionnelle centrée sur $\mathbf{R} = 0$, c'est-à-dire que l'observable (8.146) est idéalement localisée sur la position \mathbf{r} du centre d'une des cellules de détection de la caméra. L'opérateur (8.146) est un opérateur de densité spatiale. C'est une observable légitime et il est donc hermitien. Si on intègre cette observable sur toutes les positions possibles, on retrouve l'opérateur identité

$$\int \hat{D}_{\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \int \delta(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \hat{I} \quad (8.147)$$

car l'électron est nécessairement quelque part.

³A. Tonomura, J. Endo, T. Matsuda, and T. Kawasaki, *Demonstration of single-electron buildup of an interference pattern*, Am. J. Phys. **57** (2), February 1989, p.117.

La valeur attendue de cette observable densité est

$$\langle \psi | \hat{D}_r | \psi \rangle = \langle \psi | \delta(\hat{r} - r) | \psi \rangle = |\langle r | \psi \rangle|^2 = |\psi(r)|^2 \quad (8.148)$$

où $|r\rangle$ sont les vecteurs propres généralisés de valeurs propres r de l'opérateur hermitien de position \hat{r} et $\psi(r) \equiv \langle r | \psi \rangle$ est la fonction d'onde de l'électron en représentation de position. On a donc naturellement le résultat que la valeur attendue de l'opérateur densité est la densité de probabilité de trouver l'électron à la position r . La valeur attendue d'un opérateur de densité s'identifie donc naturellement avec une densité de probabilité.

De ce point de vue, une densité de probabilité n'est rien d'autre qu'une valeur attendue parmi bien d'autres. La définition d'opérateurs de type densité qui sont normalisés comme (8.147) nous suffit pour introduire la notion de densité de probabilité grâce au 4ième postulat.

Un opérateur de type densité peut être défini pour chaque observable \hat{A} comme

$$\hat{D}_a = \delta(\hat{A} - a) \quad (8.149)$$

qui est normalisé par

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{D}_a \, da = \hat{I} \quad (8.150)$$

L'opérateur \hat{A} lui-même se trouve à partir de la famille continue des opérateurs de densité \hat{D}_a comme

$$\hat{A} = \int_{-\infty}^{+\infty} a \, \hat{D}_a \, da \quad (8.151)$$

Ces opérateurs ont de plus la propriété que

$$\hat{D}_a \, \hat{D}_{a'} = \delta(a - a') \, \hat{D}_a \quad (8.152)$$

En particulier, il y a une densité associée à l'impulsion $\delta(\hat{\mathbf{p}} - \mathbf{p})$ et une densité associée à l'énergie $\delta(\hat{H} - E)$.

Si l'opérateur hermitien \hat{A} a un spectre discret et un spectre absolument continu, la valeur attendue pour sa densité sur l'état $|\psi\rangle$ est en vertu de la décomposition spectrale (8.144) donnée par

$$\langle \hat{D}_a \rangle = \langle \psi | \hat{D}_a | \psi \rangle = \sum_n \sum_{j=1}^{g_n} |\langle a_n, j | \psi \rangle|^2 \delta(a - a_n) + \sum_{j=1}^{g(a)} |\langle a, j | \psi \rangle|^2 \quad (8.153)$$

La valeur attendue de la densité présente des pics de Dirac centrés sur les valeurs propres discrètes et une fonction sur le spectre absolument continu (voir fig. 8.5).

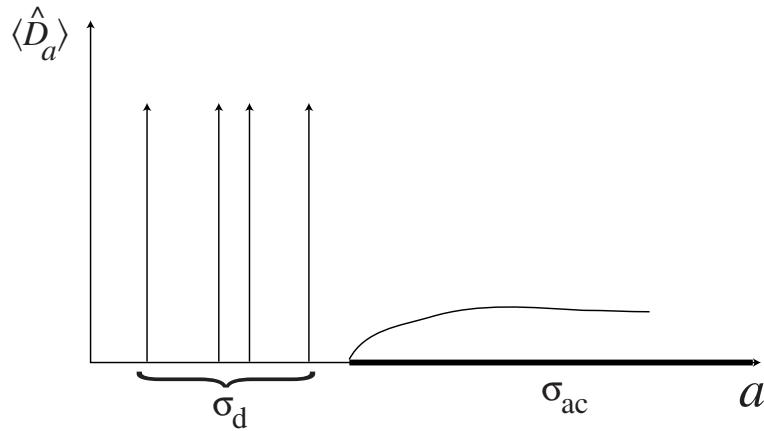


Fig. 8.5. Représentation schématique de la valeur attendue (8.153) de l'opérateur densité (8.149).

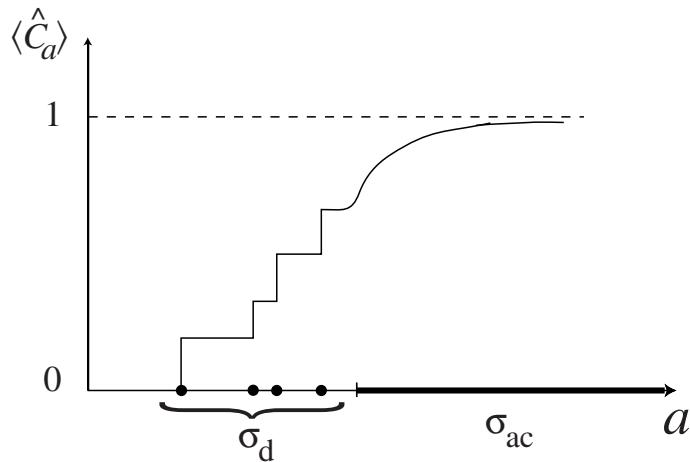


Fig. 8.6. Représentation schématique de la valeur attendue de l'opérateur de distribution cumulée (8.160) correspondant à la densité de la fig. 8.5. On notera que la fonction cumulée présente des discontinuités aux valeurs propres du spectre discret et est une fonction continue monotone croissante sur le spectre continu.

On peut ensuite définir un opérateur de distribution cumulée ou opérateur cumulatif en intégrant l'opérateur de densité depuis $-\infty$ jusqu'à la valeur courante a

$$\hat{C}_a = \int_{-\infty}^a \hat{D}_{a'} da' = \theta(\hat{A} - a) \quad (8.154)$$

qui s'exprime en termes de la fonction de Heaviside

$$\theta(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < 0 \\ 1 & \text{si } x > 0 \end{cases} \quad (8.155)$$

Comme la distribution de Dirac est la dérivée de la fonction de Heaviside selon $\delta(x) = (d/dx)\theta(x)$, nous retrouvons les opérateurs de densité d'après

$$\hat{D}_a = \frac{d}{da} \hat{C}_a \quad (8.156)$$

La famille de tous les opérateurs cumulatifs possède les propriétés suivantes:

$$\lim_{a \rightarrow -\infty} \hat{C}_a = 0 \quad (8.157)$$

$$\lim_{a \rightarrow +\infty} \hat{C}_a = \hat{I} \quad (8.158)$$

$$\hat{C}_a \hat{C}_{a'} = \hat{C}_{\min\{a, a'\}} \quad (8.159)$$

La valeur attendue de cette nouvelle observable \hat{C}_a est une fonction qui croît de manière monotone avec son argument a depuis la valeur nulle atteinte lorsque $a \rightarrow -\infty$ jusqu'à la valeur unité lorsque $a \rightarrow +\infty$ à cause de la normalisation (8.150) (voir fig. 8.6):

$$\langle \hat{C}_a \rangle = \langle \psi | \hat{C}_a | \psi \rangle = \sum_n \sum_{j=1}^{g_n} |\langle a_n, j | \psi \rangle|^2 \theta(a - a_n) + \int_{-\infty}^a \sum_{j=1}^{g(a)} |\langle a', j | \psi \rangle|^2 da' \quad (8.160)$$

Cette valeur attendue possède précisément les mêmes propriétés qu'une fonction cumulative associée à une distribution de probabilité dont l'éq. (8.150) donnerait la densité de probabilité. Grâce à cette observation et à la propriété que seules les valeurs propres sont attendues avec certitude lors d'une mesure expérimentale, nous pouvons interpréter les grandeurs qui apparaissent dans la valeur attendue (8.153) de l'opérateur densité de la manière suivante:

Lorsque le système quantique est dans l'état $|\psi\rangle$ tel que $\langle\psi|\psi\rangle = 1$: la probabilité que la valeur propre a_n soit observée est égale à

$$P_n = \sum_{j=1}^{g_n} |\langle a_n, j | \psi \rangle|^2, \quad (8.161)$$

et la densité de probabilité que la valeur propre généralisée a du spectre continu soit observée est égale à

$$p(a) = \sum_{j=1}^{g(a)} |\langle a, j | \psi \rangle|^2, \quad (8.162)$$

lors d'une mesure de l'observable \hat{A} .

Cette règle est à la base de l'interprétation statistique de la mécanique quantique. Elle découle naturellement des observations précédentes. De manière plus générale, la probabilité qu'un système soit dans l'état $|\phi\rangle$ s'il est dans $|\psi\rangle$ est égale à $|\langle\phi|\psi\rangle|^2$. Dans ce cas-ci, l'observable associée est l'opérateur de projection $\hat{P} = |\phi\rangle\langle\phi|$ sur l'état $|\phi\rangle$ normalisé. Un opérateur de projection est un opérateur hermitien tel que $\hat{P}^2 = \hat{P}$.

On peut dire que la règle ci-dessus sous-entend une reproductibilité seulement statistique lors de la répétition de la mesure d'une observable. Une expérience comme celle de Tonomura et al. montre en effet que les valeurs observées de la position des électrons arrivant sur l'écran fluorescent sont dispersées de manière aléatoire lorsque l'on répète un grand nombre de fois la mesure de la position en faisant passer un grand nombre d'électrons dans le microscope électronique. A chaque détection d'un électron par la caméra, une valeur différente de la position est observée.

On peut s'attendre à un comportement semblable lors de la mesure de la densité d'une observable quelconque par un appareil de mesure. A chaque mesure de l'observable \hat{A} , une valeur propre (généralisée ou non) de \hat{A} est observée. Les valeurs propres successives forment une suite aléatoire supposée infinie:

$$\{a_i\}_{i=1}^{\infty} \quad (8.163)$$

Etant donné que ces valeurs propres successives sont distribuées selon les probabilités (8.161) et la densité de probabilité (8.162) si le système est dans l'état $|\psi\rangle$, la moyenne statistique des valeurs (8.163) est

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_i &= \sum_n a_n P_n + \int_{-\infty}^{+\infty} a p(a) da \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} a \left[\sum_n P_n \delta(a - a_n) + p(a) \right] da \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} a \langle \psi | \hat{D}_a | \psi \rangle da \\ &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \\ &= \langle \hat{A} \rangle \quad \text{si} \quad \langle \psi | \psi \rangle = 1 \end{aligned} \quad (8.164)$$

où l'on utilise successivement les définitions (8.161) et (8.162), les équations (8.153), (8.151) et (8.105). On en déduit que:

La valeur attendue $\langle \hat{A} \rangle$ est la valeur moyenne de l'observable.

8.8.2 Que devient l'état après la mesure ?

Une question importante est de savoir dans quel état se trouve la particule quantique après la mesure d'une de ses observables comme sa position. De manière générale, la seule réponse valable que l'on puisse donner à une telle question est que le système formé par la particule et l'appareil de mesure sera dans l'état quantique obtenu par l'évolution temporelle réglée par le hamiltonien du système total de la particule en interaction avec l'appareil de mesure à partir de l'état quantique initial. Il s'agit d'un problème difficile à résoudre qui implique en principe tous les degrés de liberté de la particule et de l'appareil de mesure.

Dans l'expérience de Tonomura et al., la mesure est un processus d'interaction entre l'électron incident et les atomes ou molécules de l'appareil de détection qui est ici l'écran fluorescent. Dans ce processus d'interaction, l'électron incident perd de l'énergie cinétique qui est transférée en partie au photon émis par un atome de l'écran fluorescent. Idéalement, l'électron perdrait toute son énergie cinétique et il resterait localisé près de l'atome impliqué dans l'émission du photon.

Dans ce modèle idéalisé du processus d'interaction, l'électron se retrouve dans l'état propre généralisé de position $|\mathbf{r}\rangle$ lorsque la mesure de cette même position donne la valeur \mathbf{r} .⁴

On peut s'attendre à ce que ce résultat se généralise à la mesure de chaque observable \hat{A} . Nous obtenons donc la règle suivante:

Après la mesure idéale d'une observable \hat{A} dont le résultat a été l'observation de la valeur propre (généralisée ou non) a , le système observé (sans l'appareil de mesure) se trouve dans un des états propres correspondants donné par la projection de l'état avant la mesure sur le sous-espace propre correspondant à la valeur propre a .

Cette règle s'exprime mathématiquement de la manière suivante. Si le résultat d'une mesure idéale de l'observable \hat{A} est la valeur propre a_n du spectre discret, le système observé (sans l'appareil de mesure) se retrouve dans l'état projeté et renormalisé

$$|\mathbf{S}_{a_n}\rangle = \frac{1}{\sqrt{P_n}} \sum_{j=1}^{g_n} |a_n, j\rangle \langle a_n, j| \psi \rangle \quad (8.165)$$

Si le résultat est la valeur propre généralisée a du spectre continu, le système se

⁴Dans un appareil de Stern-Gerlach qui effectue une mesure du spin de la particule, il est plus simple de comprendre comment l'évolution hamiltonienne réglant le passage des particules dans l'appareil de Stern-Gerlach peut polariser le spin en un état propre de l'opérateur de spin projecté sur l'axe de polarisation de l'appareil (voir plus loin).

retrouve dans l'état projeté et renormalisé

$$|\mathbf{S}_a\rangle = \sqrt{\frac{\Delta a}{p(a)}} \sum_{j=1}^{g(a)} |a, j\rangle \langle a, j| \psi \rangle \quad (8.166)$$

où Δa est la résolution sur la mesure de la valeur propre a . La mesure agit donc par des opérateurs de projection sur l'état quantique avant la mesure selon la valeur propre observée. Cette projection due à la mesure porte le nom de "réduction du paquet d'onde".

Remarque: Selon (8.165) ou (8.166), la mesure correspondrait à une évolution non-hamiltonienne pour le système observé. Il ne peut s'agir que d'une approximation car la mesure est réalisée en fait par interaction entre le système observé et l'appareil de mesure qui sont deux systèmes quantiques régis par un hamiltonien total

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H}_S + \hat{H}_D + \hat{V}_{SD} \quad (8.167)$$

constitué du hamiltonien \hat{H}_S du système observé, du hamiltonien \hat{H}_D du détecteur et du hamiltonien d'interaction \hat{V}_{SD} entre le système observé et le détecteur. Le détecteur est très souvent un système contenant un très grand nombre de degrés de liberté. L'espace des états de ce système total est le produit direct de l'espace des états du système, \mathcal{E}_S , et de celui du détecteur \mathcal{E}_D :

$$\mathcal{E}_{\text{tot}} = \mathcal{E}_S \otimes \mathcal{E}_D \quad (8.168)$$

Dans ce sens, le système observé n'est qu'un sous-système du système total.

Avant la mesure, le système total est dans l'état

$$\begin{aligned} |\text{tot}^{(i)}\rangle &= |\mathbf{S}^{(i)}\rangle \otimes |\mathbf{D}_{\emptyset}^{(i)}\rangle = |\psi\rangle \otimes |\mathbf{D}_{\emptyset}^{(i)}\rangle \\ &= \left(\sum_n \sum_{j=1}^{g_n} |a_n, j\rangle \langle a_n, j| \psi \rangle + \int da \sum_{j=1}^{g(a)} |a, j\rangle \langle a, j| \psi \rangle \right) \otimes |\mathbf{D}_{\emptyset}^{(i)}\rangle \end{aligned} \quad (8.169)$$

où $|\mathbf{S}^{(i)}\rangle = |\psi\rangle$ est par exemple l'état quantique normalisé de l'électron incident sur le détecteur et $|\mathbf{D}_{\emptyset}^{(i)}\rangle$ est l'état quantique normalisé du détecteur avant son déclenchement par l'électron incident. Dans son état initial, le détecteur n'affiche aucune valeur de sorte que l'affichage est dans l'état neutre \emptyset . Après la mesure le système total se retrouve dans l'état

$$|\text{tot}^{(f)}\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{\text{tot}} \Delta t} |\text{tot}^{(i)}\rangle \quad (8.170)$$

où Δt est le temps écoulé⁵ entre le moment avant la mesure et celui après la mesure. De manière très générale, l'état final est un état quantique enchevêtré ("entangled state" en anglais) de la forme

$$|\text{tot}^{(f)}\rangle = \sum_n \sum_{j=1}^{g_n} |a_n, j\rangle \otimes |\mathbf{D}_{a_n, j}^{(f)}\rangle + \int da \sum_{j=1}^{g(a)} |a, j\rangle \otimes |\mathbf{D}_{a, j}^{(f)}\rangle \quad (8.171)$$

qui est une superposition linéaire d'états propres $|a, j\rangle$ de \hat{A} en produit direct avec certains états non-normalisés $|\mathbf{D}_{a, j}^{(f)}\rangle$ du détecteur.

⁵Ce temps est de l'ordre de grandeur du temps de fluorescence des atomes de l'écran plus le temps de réponse de l'électronique, c'est-à-dire de l'ordre de la nanoseconde.

Une observable \hat{Q} appelée pointeur est naturellement associée au détecteur. (Dans certains cas, on peut considérer plusieurs pointeurs.) La valeur moyenne du pointeur prend une série de valeurs possibles selon le résultat de la mesure. Chacune de ces valeurs doit permettre de déterminer la valeur propre a de l'observable \hat{A} mesurée sur le système. Le pointeur est une observable du seul détecteur. Dans l'expérience de Tonomura et al., ces pointeurs peuvent être les tensions électriques dans les registres des mémoires qui commandent l'affichage des positions sur le moniteur. Ces tensions électriques auraient par exemple une valeur moyenne de 5 Volts ou de 0 Volt selon que l'électron a été détecté à cette position ou non.

Dans l'état initial, le pointeur prend une valeur moyenne Q_\emptyset correspondant à l'état neutre du détecteur avant son déclenchement:

$$\langle \text{tot}^{(i)} | \hat{Q} | \text{tot}^{(i)} \rangle = \underbrace{\langle \psi | \psi \rangle}_{=1} \underbrace{\langle D_\emptyset^{(i)} | \hat{Q} | D_\emptyset^{(i)} \rangle}_{=Q_\emptyset} \quad (8.172)$$

Après la mesure, le pointeur prend une des valeurs possibles Q_{a_n} qui doit permettre de déterminer la valeur propre a_n correspondante:

$$\langle \text{tot}^{(f)} | \hat{Q} | \text{tot}^{(f)} \rangle \in \{Q_{a_1}, Q_{a_2}, Q_{a_3}, \dots\} \quad (8.173)$$

Idéalement, chaque valeur du pointeur doit être obtenue avec la probabilité (8.161) si la valeur propre a_n est mesurée ou selon la densité de probabilité (8.162) dans le cas de la mesure d'une valeur a du spectre continu:

$$\langle \text{tot}^{(f)} | \hat{Q} | \text{tot}^{(f)} \rangle \simeq Q_{a_n} \quad \text{avec la probabilité } P_n, \quad (8.174)$$

$$\langle \text{tot}^{(f)} | \hat{Q} | \text{tot}^{(f)} \rangle \in [Q_{a-\frac{\Delta a}{2}}, Q_{a+\frac{\Delta a}{2}}] \quad \text{avec la probabilité } p(a) \Delta a. \quad (8.175)$$

Toute autre valeur ne peut apparaître qu'avec une probabilité négligeable (sinon la mesure est infructueuse).

Comme le détecteur contient un très grand nombre de degrés de liberté, son état initial $|D_\emptyset^{(i)}\rangle$ est en général différent lors de chaque mesure bien que l'état initial $|S^{(i)}\rangle$ du système peut être très reproductible car le système mesuré est beaucoup plus petit et aisément contrôlable. On peut donc suspecter que l'état initial du détecteur est réalisé aléatoirement parmi un très grand nombre d'états initiaux possibles pour le détecteur. L'état final (8.171) du détecteur après la mesure est déterminé univoquement par l'état initial d'après (8.170). Mais si l'état initial du détecteur est aléatoire et varie de mesure en mesure, il en est de même pour l'état final. Il n'est alors pas étonnant que le résultat de la mesure puisse être différent d'une mesure à l'autre. Le détecteur est en général conçu pour amplifier ce qui se passe au niveau microscopique jusqu'aux niveaux méso- et macroscopiques et permettre ainsi l'observation d'un phénomène microscopique. Si le détecteur est conçu pour mesurer la densité $\delta(\hat{A} - a)$ d'une observable \hat{A} comme la position \hat{r} , sa dynamique interne doit amplifier une des alternatives possibles pour la valeur de a de sorte que la valeur attendue du pointeur (8.173) prenne des valeurs différentes à chaque mesure et qu'un petit groupe de ces valeurs ressorte à presque tous les déclenchements du détecteur.

Le détecteur est fair-play pour la mesure d'une observable \hat{A} de densité $\delta(\hat{A} - a)$ ssi l'état $|D_\emptyset^{(i)}\rangle$ est réparti uniformément sur tous les états initiaux possibles sans privilégier un résultat de la mesure par rapport à un autre. Pour que le détecteur soit fair-play, il ne faut donc qu'aucune valeur propre ne soit privilégiée ni par la répartition aléatoire des états initiaux $|D_\emptyset^{(i)}\rangle$, ni par la dynamique d'amplification du détecteur. Pour un détecteur de position comme dans l'expérience de Tonomura et al., ces conditions sont bien remplies sur toute l'étendue du champ d'observation du détecteur, mais certainement pas en dehors de ce champ.

En résumé, le raisonnement ci-dessus suggère que le caractère aléatoire du résultat d'une mesure provient du caractère aléatoire de l'état initial du détecteur avant le déclenchement de

celui-ci lors de la prise de mesure. Le grand nombre de degrés de liberté du détecteur et la dynamique d'amplification du détecteur participent donc de manière importante au caractère aléatoire des résultats d'une mesure quantique.

8.8.3 Qu'est-ce que la fonction d'onde?

Les résultats de la section 8.7 montrent qu'en mécanique quantique, les deux phrases suivantes ont des significations différentes alors qu'en mécanique classique elles ont la même signification:

- (1) "La particule se trouve à la position \mathbf{r} " signifie que le système est dans l'état propre de position $|\mathbf{r}\rangle$.
- (2) "La valeur de la position de la particule est \mathbf{r} " signifie que le système est dans un état normalisé $|\psi\rangle$ pour lequel la valeur attendue de la position est $\langle\psi|\hat{\mathbf{r}}|\psi\rangle = \mathbf{r}$, ce qui peut être le cas pour une myriade d'états $|\psi\rangle$ physiquement différents.

Dans le premier cas, il n'existe aucune incertitude sur la position de la particule. Dans le second cas, il reste beaucoup d'information à déterminer sur l'état du système car $\langle\psi|F(\hat{\mathbf{r}})|\psi\rangle \neq F(\langle\psi|\hat{\mathbf{r}}|\psi\rangle)$ pour une fonction F quelconque. Cette différence fondamentale entre les deux phrases ci-dessus provient du fait que la fonction d'onde (ou bien l'état quantique) du système n'est pas déterminée univoquement par un nombre fini de nombres comme la valeur attendue de la position et de l'impulsion, mais par une infinité de nombres selon la proposition suivante:

Théorème. *La fonction d'onde $\psi(x)$ d'un système unidimensionnel à une particule est déterminée univoquement à une phase constante près par la connaissance des valeurs attendues*

$$\langle\hat{x}^n\rangle \quad \text{avec} \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (8.176)$$

et

$$\frac{1}{2} \langle\hat{p}\hat{x}^n + \hat{x}^n\hat{p}\rangle \quad \text{avec} \quad n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \quad (8.177)$$

Les valeurs attendues (8.176) déterminent le module $|\psi(x)|$ de la fonction d'onde tandis que les valeurs attendues (8.177) déterminent la phase $\arg \psi(x)$ de la fonction d'onde à une constante près.

Démonstration. Montrons d'abord que les moments (8.176) de la position détermine le module de la fonction d'onde. L'opérateur de densité de position $\delta(\hat{x} - x)$ peut s'exprimer comme une transformée de Fourier d'après

$$\delta(\hat{x} - x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ik(\hat{x}-x)} \quad (8.178)$$

Par conséquent, la densité de probabilité est donnée par la transformée de Fourier de la fonction caractéristique $\langle e^{ik\hat{x}} \rangle$ selon

$$|\psi(x)|^2 = \langle \delta(\hat{x} - x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{-ikx} \langle e^{ik\hat{x}} \rangle \quad (8.179)$$

Comme la fonction caractéristique s'exprime en termes des moments $\langle \hat{x}^n \rangle$ à l'aide d'un développement de Taylor, nous avons

$$|\psi(x)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{-ikx} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (ik)^n \langle \hat{x}^n \rangle \quad (8.180)$$

Si on connaît tous les moments $\langle \hat{x}^n \rangle$, on connaît donc en principe la densité de probabilité $|\psi(x)|^2$ en tout point $x \in \mathbb{R}$ et le module $|\psi(x)|$ de la fonction d'onde.

Montrons ensuite que les valeurs attendues (8.177) déterminent la phase de la fonction d'onde. Si M est la masse de la particule, la densité de courant de probabilité est définie comme la valeur attendue de l'opérateur

$$\hat{j}(x) = \frac{1}{2M} [\hat{p} \delta(\hat{x} - x) + \delta(\hat{x} - x) \hat{p}] \quad (8.181)$$

car

$$J(x) = \langle \hat{j}(x) \rangle = \frac{\hbar}{2Mi} (\psi^* \partial_x \psi - \psi \partial_x \psi^*) \quad (8.182)$$

Si $\phi(x)$ est la phase de la fonction d'onde $\psi(x) = |\psi(x)|e^{i\phi(x)}$, nous avons que

$$J(x) = \frac{\hbar \nabla \phi}{M} |\psi(x)|^2 \quad (8.183)$$

Comme le module $|\psi(x)|$ est déjà connu par les moments $\langle \hat{x}^n \rangle$, si on connaissait $J(x)$, on déterminerait le gradient de la phase de la fonction d'onde d'après

$$\partial_x \phi = \frac{M}{\hbar} \frac{J(x)}{|\psi(x)|^2} \quad (8.184)$$

et donc la phase $\phi(x)$ à une constante près. En utilisant (8.178), nous avons que

$$\begin{aligned} J(x) &= \frac{1}{2M} \langle \hat{p} \delta(\hat{x} - x) + \delta(\hat{x} - x) \hat{p} \rangle \\ &= \frac{1}{2M} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{-ikx} \langle \hat{p} e^{ik\hat{x}} + e^{ik\hat{x}} \hat{p} \rangle \\ &= \frac{1}{2M} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{-ikx} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (ik)^n \langle \hat{p} \hat{x}^n + \hat{x}^n \hat{p} \rangle \end{aligned} \quad (8.185)$$

ce qui montre que la connaissance des valeurs attendues (8.177) détermine la densité du courant de probabilité et donc la phase de la fonction d'onde à une constante près. C. Q. F. D.

On a ainsi aussi démontré le

Corollaire. *La fonction d'onde $\psi(x)$ d'un système unidimensionnel à une particule est déterminée univoquement à une phase constante près par la connaissance de l'infiniété des valeurs attendues des observables $\delta(\hat{x} - x)$ et $\hat{j}(x)$ pour $x \in \mathbb{R}$:*

$$\mathcal{P}(x) = \langle \delta(\hat{x} - x) \rangle \quad (8.186)$$

$$J(x) = \frac{1}{2M} \langle \hat{p} \delta(\hat{x} - x) + \delta(\hat{x} - x) \hat{p} \rangle \quad (8.187)$$

Eq. (8.186) détermine le module $|\psi(x)|$ et éq. (8.187) la phase $\arg \psi(x)$ à une constante près.

Autrement dit, la fonction d'onde peut se déterminer à partir de la densité de probabilité $\mathcal{P}(x)$ et du courant de probabilité $J(x)$.

L'état quantique d'un système est donc en général beaucoup plus riche et varié qu'un état classique puisqu'il est déterminé par une infinité de valeurs attendues d'observables et non plus par un nombre fini de valeurs attendues comme c'était le cas en mécanique classique.

Dans le cas particulier où l'état quantique est un état propre d'une observable alors toute l'information requise se réduit à la connaissance de la valeur propre qui détermine univoquement

l'état si elle n'est pas dégénérée. Mais cette circonstance ne concerne que les états propres qui restent des états quantiques exceptionnels parmi tous les états possibles.

Le fait est que l'état quantique de certains systèmes quantiques peut être observé en laboratoire actuellement. Dans ces expériences, il est nécessaire d'enregistrer un grand nombre de données pour reconstruire l'état quantique du système [voir D. Leibfried, D. M. Meekhof, B. E. King, C. Monroe, W. M. Itano & D. J. Wineland, *Experimental Determination of the Motional Quantum State of a Trapped Atom*, Physical Review Letters **77** (18 November 1996) 4281-4285; G. Breitenbach, S. Schiller & J. Mlynek, *Measurement of the quantum states of squeezed light*, Nature **387** (29 May 1997) 471-475].

La fonction d'onde est donc devenue une réalité expérimentale depuis ces remarquables expériences.

8.9 Relation d'incertitude de Heisenberg

Pour aborder le problème de la mesure simultanée de deux observables, il est important d'établir en toute généralité la célèbre relation d'incertitude de Heisenberg qui relie les incertitudes $\Delta_\psi A$ et $\Delta_\psi B$ de deux observables \hat{A} et \hat{B} selon l'inégalité suivante:

$$\boxed{\Delta_\psi A \Delta_\psi B \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle_\psi|} \quad (8.188)$$

si le système se trouve dans l'état normalisé $|\psi\rangle$.

Démonstration. Pour ne pas devoir traîner la valeur moyenne des opérateurs \hat{A} et \hat{B} , on introduit les opérateurs hermitiens

$$\hat{V} \equiv \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle = \hat{V}^\dagger \quad (8.189)$$

$$\hat{W} \equiv \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle = \hat{W}^\dagger \quad (8.190)$$

tels que $\langle \hat{V} \rangle = \langle \hat{W} \rangle = 0$. D'après la définition (8.126), les incertitudes sur \hat{A} et \hat{B} sont

$$\Delta A \equiv \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2} = \sqrt{\langle \hat{V}^2 \rangle} \quad (8.191)$$

$$\Delta B \equiv \sqrt{\langle \hat{B}^2 \rangle - \langle \hat{B} \rangle^2} = \sqrt{\langle \hat{W}^2 \rangle} \quad (8.192)$$

où l'on a utilisé $\langle \psi | \psi \rangle = 1$.

De manière générale, nous avons toujours la propriété suivante:

$$\|(\hat{V} + i\lambda\hat{W})|\psi\rangle\|^2 \geq 0 \quad (8.193)$$

où λ est un nombre réel. En développant la norme au carré, nous trouvons successivement:

$$\|(\hat{V} + i\lambda\hat{W})|\psi\rangle\|^2 = \langle \psi | (\hat{V} - i\lambda\hat{W})(\hat{V} + i\lambda\hat{W}) | \psi \rangle \quad (8.194)$$

$$= \langle \psi | \hat{V}^2 | \psi \rangle + i\lambda \langle \psi | [\hat{V}, \hat{W}] | \psi \rangle + \lambda^2 \langle \psi | \hat{W}^2 | \psi \rangle \quad (8.195)$$

$$= \Delta A^2 + \lambda \langle \psi | i[\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle + \lambda^2 \Delta B^2 \geq 0 \quad (8.196)$$

car $[\hat{V}, \hat{W}] = [\hat{A}, \hat{B}]$ et par les relations (8.191) et (8.192). L'équation (8.196) est une forme quadratique à coefficients réels car $\langle \psi | i[\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle$ est un nombre réel puisque l'opérateur $i[\hat{A}, \hat{B}]$ est hermitien comme on peut le vérifier facilement. Comme l'inégalité (8.196) doit être vraie pour toutes les valeurs réelles de λ , elle est aussi vraie en particulier à la valeur de λ qui réalise le minimum de la forme quadratique (8.196). Cette valeur λ s'obtient en dérivant (8.196) par rapport à λ , ce qui donne

$$\langle i[\hat{A}, \hat{B}] \rangle + 2\lambda\Delta B^2 = 0 \quad (8.197)$$

de sorte que le minimum se trouve en

$$\lambda = -\frac{\langle i[\hat{A}, \hat{B}] \rangle}{2\Delta B^2} \quad (8.198)$$

En remplaçant cette valeur particulière dans la forme quadratique (8.196), l'inégalité doit toujours être vraie et l'on trouve que

$$\Delta A^2 - \frac{\langle i[\hat{A}, \hat{B}] \rangle^2}{4\Delta B^2} \geq 0 \quad (8.199)$$

c'est-à-dire que

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle i[\hat{A}, \hat{B}] \rangle| \quad (8.200)$$

puisque ΔA et ΔB sont des quantités toujours positives. Comme $|i| = 1$, nous obtenons ainsi la relation d'incertitude de Heisenberg (8.188). C. Q. F. D.

On remarquera que cette relation s'applique sous l'hypothèse que le système se trouve dans un état quantique $|\psi\rangle$ fixé. Le résultat nous montre que le produit des incertitudes est borné inférieurement par le commutateur entre les observables en question. Si les observables commutent, $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, cette borne inférieure disparaît et il n'y a plus de restriction sur les incertitudes. Par contre, lorsque $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, les incertitudes de ces observables deviennent interdépendantes.

Un cas particulier important est celui des observables de position $\{\hat{r}_\alpha\}$ et d'impulsion $\{\hat{p}_\beta\}$ avec $\alpha, \beta = x, y, z$. Il est notoire que ces observables ne commutent pas car

$$[\hat{r}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \quad (8.201)$$

de sorte que, si le système se trouve dans l'état $|\psi\rangle$, les produits des incertitudes sur les positions et les impulsions sont bornées d'après

$$\Delta_\psi r_\alpha \Delta_\psi p_\beta \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{\alpha\beta} \quad (8.202)$$

Seule la position et l'impulsion d'une même direction $\alpha = \beta$ ont des incertitudes interconnectées. Par contre, l'incertitude sur la position dans une direction est toujours indépendante de l'incertitude sur l'impulsion dans une autre direction.

De plus comme $[\hat{r}_\alpha, \hat{r}_\beta] = [\hat{p}_\alpha, \hat{p}_\beta] = 0$, nous avons que

$$\Delta_\psi r_\alpha - \Delta_\psi r_\beta \geq 0 \quad (8.203)$$

$$\Delta_\psi p_\alpha - \Delta_\psi p_\beta \geq 0 \quad (8.204)$$

qui est toujours vérifié.

8.10 La mesure simultanée de plusieurs observables

8.10.1 Commutativité et compatibilité

Après avoir étudié les conséquences des postulats quantiques sur la mesure d'une observable, il est important de considérer la mesure simultanée de plusieurs observables.

Nous avons déjà vu que l'incertitude $\Delta_\psi A$ évalue la dispersion statistique des valeurs propres observées d'une observable \hat{A} . L'observation de la valeur a d'une observable \hat{A} est certaine ssi le système est dans l'état propre de \hat{A} de valeur propre a , c'est-à-dire ssi $\Delta_\psi A = 0$.

Nous pouvons dire que la mesure simultanée de deux observables \hat{A} et \hat{B} sera fructueuse si les deux incertitudes, $\Delta_\psi A$ et $\Delta_\psi B$, peuvent être rendues arbitrairement petites. Or ces deux incertitudes sont contraintes par la relation d'incertitude de Heisenberg (8.188). Si les deux observables ne commutent pas, on ne peut donc pas les mesurer simultanément avec certitude. Réciproquement, pour mesurer simultanément deux observables avec certitude, il faudrait que \hat{A} et \hat{B} admettent des vecteurs propres communs car, dans ce cas, il existerait des états $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ pour lesquels \hat{A} et \hat{B} seraient sans incertitude, c'est-à-dire que $\Delta_\psi A = \Delta_\psi B = 0$. Le raisonnement qui suit montre que cette propriété est bien satisfaite pour deux observables qui commutent.

Tout d'abord, nous avons le

Théorème. *Si deux observables \hat{A} et \hat{B} commutent et si $|\psi\rangle$ est un vecteur propre de \hat{A} de valeur propre a , alors $\hat{B}|\psi\rangle$ est aussi un vecteur propre de \hat{A} de valeur propre a , c'est-à-dire que $\hat{B}|\psi\rangle$ appartient au sous-espace propre \mathcal{E}_a de \hat{A} de valeur propre a .*

Démonstration. Si $\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$ et puisque \hat{A} et \hat{B} commutent, alors

$$\hat{A}\hat{B}|\psi\rangle = \hat{B}\hat{A}|\psi\rangle = a\hat{B}|\psi\rangle \quad (8.205)$$

de sorte que $\hat{B}|\psi\rangle \in \mathcal{E}_a$. C. Q. F. D.

Ce théorème nous dit que, si deux opérateurs \hat{A} et \hat{B} commutent, tout sous-espace propre de \hat{A} est globalement invariant sous l'action de \hat{B} .

Deux cas se présentent:

1. Si a est une valeur propre non-dégénérée, alors la dimension du sous-espace propre de \hat{A} de valeur propre a est égale à un, et, par conséquent, $\hat{B}|\psi\rangle \propto |\psi\rangle$ ou $\hat{B}|\psi\rangle = b|\psi\rangle$, c'est-à-dire que $|\psi\rangle$ est aussi vecteur propre de \hat{B} . Dans ce cas, une mesure de \hat{A} suffit à déterminer sans ambiguïté l'état du système car $\dim \mathcal{E}_a = 1$.
2. Si a est une valeur propre dégénérée, alors la dimension du sous-espace propre \mathcal{E}_a de \hat{A} de valeur propre a est supérieure à un et on peut seulement conclure que $\hat{B}|\psi\rangle \in \mathcal{E}_a$.

Dans ce sous-espace propre, l'opérateur \hat{B} est représenté par une matrice qui peut ensuite être diagonalisée par un simple changement des vecteurs de base de \mathcal{E}_a . Ce changement de base laisse l'opérateur \hat{A} diagonal dans son sous-espace propre \mathcal{E}_a , mais il permet de diagonaliser \hat{B} . En effet, si la multiplicité de la valeur propre a est notée $g_a = \dim \mathcal{E}_a$, le sous-espace propre de valeur propre a contient toutes les superpositions linéaires de certains vecteurs propres $\{|a, i\rangle\}_{i=1}^{g_a}$ servant de base orthonormée de

$$\mathcal{E}_a = \{|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{g_a} c_i |a, i\rangle \text{ avec } c_i \in \mathbb{C}\} \quad (8.206)$$

où

$$\hat{A}|a, i\rangle = a|a, i\rangle \quad (8.207)$$

et

$$\langle a, i|a, j\rangle = \delta_{ij} \quad (8.208)$$

D'après le théorème ci-dessus, nous savons que si $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_a$, alors $\hat{B}|\psi\rangle \in \mathcal{E}_a$. C'est le cas en particulier pour les vecteurs de base $|\psi\rangle = |a, i\rangle$ de sorte que

$$\hat{B}|a, i\rangle = \sum_{j=1}^{g_a} B_{ij}^{(a)} |a, j\rangle \in \mathcal{E}_a \quad (8.209)$$

où les éléments

$$B_{ij}^{(a)} = \langle a, j|\hat{B}|a, i\rangle \quad (8.210)$$

forment une matrice $g_a \times g_a$ hermitienne

$$\mathbf{B}^{(a)} = [\langle a, j|\hat{B}|a, i\rangle]_{i,j=1}^{g_a} \quad (8.211)$$

qui représente l'action de l'opérateur \hat{B} sur le sous-espace \mathcal{E}_a .

Dans la base $\{|a, i\rangle\}$ de ces vecteurs propres quelconques de \hat{A} , l'opérateur est donc représenté par la matrice bloc-diagonale

$$\mathbf{B} = \begin{array}{c|c|c|c|c} & \mathcal{E}_{a_1} & \mathcal{E}_{a_2} & \mathcal{E}_{a_3} & \dots \\ \hline \mathcal{E}_{a_1} & \mathbf{B}^{(a_1)} & 0 & 0 & \dots \\ \hline \mathcal{E}_{a_2} & 0 & \mathbf{B}^{(a_2)} & 0 & \dots \\ \hline \mathcal{E}_{a_3} & 0 & 0 & \mathbf{B}^{(a_3)} & \dots \\ \hline \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{array} \quad (8.212)$$

Les blocs non-diagonaux sont nuls parce que

$$\langle a_m, j | \hat{B} | a_n, i \rangle = \sum_{k=1}^{g_a} B_{ik}^{(a_n)} \langle a_m, j | a_n, k \rangle = B_{ij}^{(a_n)} \delta_{mn} \quad (8.213)$$

car les vecteurs propres de \hat{A} de valeurs propres différentes sont orthogonaux, c'est-à-dire que les sous-espaces propres \mathcal{E}_{a_m} et \mathcal{E}_{a_n} sont orthogonaux si $a_m \neq a_n$.

Par une transformation unitaire donnée par une matrice unitaire $g_a \times g_a$, on diagonalise la matrice $\mathbf{B}^{(a)}$ associée au sous-espace propre \mathcal{E}_a . Cette transformation unitaire laisse invariant ce sous-espace grâce au fait que \hat{A} et \hat{B} commutent, ce qui rend les sous-espaces $\{\mathcal{E}_{a_n}\}$ indépendant les uns des autres.

Les valeurs propres du bloc de (8.212) associé à \mathcal{E}_a sont données par le déterminant caractéristique

$$\det(\mathbf{B}^{(a)} - b\mathbf{I}) = 0 \quad (8.214)$$

qui est un polynôme de degré g_a en b . Ces g_a valeurs propres sont dégénérées ou non.

En répétant la diagonalisation dans chacun des sous-espaces, on finit par diagonaliser ainsi l'opérateur \hat{B} par une transformation unitaire globale \hat{U} définie sur $\mathcal{E} = \prod_a \mathcal{E}_a$.

Cette transformation unitaire est représentée également par une matrice bloc-diagonale pour les raisons décrites ci-dessus:

$$\mathbf{U} = \begin{array}{c|c|c|c|c} & \mathcal{E}_{a_1} & \mathcal{E}_{a_2} & \mathcal{E}_{a_3} & \dots \\ \hline \mathcal{E}_{a_1} & \mathbf{U}^{(a_1)} & 0 & 0 & \dots \\ \hline \mathcal{E}_{a_2} & 0 & \mathbf{U}^{(a_2)} & 0 & \dots \\ \hline \mathcal{E}_{a_3} & 0 & 0 & \mathbf{U}^{(a_3)} & \dots \\ \hline \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{array} \quad (8.215)$$

Après diagonalisation, la matrice (8.212) devient donc

$$\mathbf{b} = \mathbf{U}^\dagger \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{U} =$$

	\mathcal{E}_{a_1}	\mathcal{E}_{a_2}	\mathcal{E}_{a_3}	...
\mathcal{E}_{a_1}	$b_1^{(a_1)} \ 0 \ \dots \ 0$ 0 $b_2^{(a_1)} \ \dots \ 0$ $\vdots \ \vdots \ \ddots$ 0 0 $\dots \ b_{g_{a_1}}^{(a_1)}$	0	0	...
		$b_1^{(a_2)} \ 0 \ \dots \ 0$ 0 $b_2^{(a_2)} \ \dots \ 0$ $\vdots \ \vdots \ \ddots$ 0 0 $\dots \ b_{g_{a_2}}^{(a_2)}$	0	...
	0	0	$b_1^{(a_3)} \ 0 \ \dots \ 0$ 0 $b_2^{(a_3)} \ \dots \ 0$ $\vdots \ \vdots \ \ddots$ 0 0 $\dots \ b_{g_{a_3}}^{(a_3)}$...
	⋮	⋮	⋮	⋮

(8.216)

Cette transformation unitaire \hat{U} de matrice (8.215) effectue un changement de base dans chacun des sous-espace \mathcal{E}_a . La nouvelle base $\{\hat{U}|a, i\rangle\}$ est composée de vecteurs propres de \hat{A} et de \hat{B} . En effet, $\hat{U}|a, i\rangle \in \mathcal{E}_a$ de sorte que

$$\hat{A}(\hat{U}|a, i\rangle) = a(\hat{U}|a, i\rangle) \quad (8.217)$$

et, par ailleurs,

$$\hat{B}(\hat{U}|a, i\rangle) = b_i^{(a)}(\hat{U}|a, i\rangle) \quad (8.218)$$

parce que $\hat{U}^\dagger \hat{B} \hat{U}$ est un opérateur diagonal. On a ainsi démontré le

Théorème. *Si deux observables \hat{A} et \hat{B} commutent, on peut construire une base orthonormée constituée par des vecteurs propres communs à A et à B , c'est-à-dire que \hat{A} et \hat{B} sont diagonalisables simultanément.*

La réciproque est également vraie:

Théorème. *Si l'espace \mathcal{E} des états quantiques possède une base complète de vecteurs propres communs à deux observables, alors ces observables commutent.*

Démonstration. Soit $\{|\lambda\rangle\}$ la base en question. Les vecteurs $|\lambda\rangle$ sont vecteurs propres des deux observables \hat{A} et \hat{B} :

$$\hat{A}|\lambda\rangle = a_\lambda|\lambda\rangle \quad (8.219)$$

$$\hat{B}|\lambda\rangle = b_\lambda|\lambda\rangle \quad (8.220)$$

de valeurs propres a_λ et b_λ , respectivement. En conséquence des équations (8.219) et (8.220) nous avons que

$$\hat{A}\hat{B}|\lambda\rangle = a_\lambda b_\lambda |\lambda\rangle \quad (8.221)$$

$$\hat{B}\hat{A}|\lambda\rangle = a_\lambda b_\lambda |\lambda\rangle \quad (8.222)$$

car des valeurs propres a_λ et b_λ sont des nombres réels qui commutent. Par conséquent, la différence entre les équations (8.221) et (8.222) s'annule et

$$[\hat{A}, \hat{B}]|\lambda\rangle = 0 \quad (8.223)$$

Comme la base des vecteurs $|\lambda\rangle$ est complète, tout vecteur $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ se décompose comme une superposition linéaire sur cette base

$$|\psi\rangle = \sum_{\lambda} c_{\lambda} |\lambda\rangle \quad (8.224)$$

de sorte que la relation (8.223) est vraie pour tout vecteur de \mathcal{E} . C. Q. F. D.

Comme conséquence des résultats précédents, il est possible de mesurer simultanément et sans incertitude deux observables si leur commutateur est identiquement nul:

Deux observables sont simultanément mesurables avec certitude (on dira qu'elles sont compatibles)ssi $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

Cette condition exprime l'indépendance (quantique) des deux observables: la mesure de l'une peut se faire sans perturbation de la part de la mesure de l'autre observable et vice versa. Par exemple, les trois composantes de la position $\hat{\mathbf{r}} = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ d'une particule peuvent se mesurer de manière indépendante car $[\hat{r}_\alpha, \hat{r}_\beta] = 0$ pour $\alpha, \beta = x, y, z$. Il en est de même pour les trois composantes de l'impulsion. Par contre, une composante de la position n'est pas compatible avec la composante correspondante de l'impulsion car $[\hat{r}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta}$.

8.10.2 Ensemble complet d'observables qui commutent

Les théorèmes ci-dessus montrent donc que les vecteurs propres communs à deux observables \hat{A} et \hat{B} qui commutent sont caractérisés par les valeurs propres a et b correspondantes: $|\psi_{a,b}\rangle$. Ces vecteurs propres définissent des sous-espaces propres communs qui sont à l'intersection des sous-espaces propres de \hat{A} et de \hat{B}

$$\mathcal{E}_{ab} = \mathcal{E}_a \cap \mathcal{E}_b \quad (8.225)$$

Si la dimension de ce sous-espace propre n'est pas réduite à un, il reste des dégénérences et la mesure simultanée de \hat{A} et de \hat{B} ne suffit pas pour déterminer de manière univoque l'état quantique du système: on saura seulement que $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_{ab}$.

Si on veut déterminer sans ambiguïté l'état quantique d'un système il est donc nécessaire de faire la mesure simultanée d'un nombre suffisant d'observables

compatibles de telle sorte que la dimension de leur sous-espace propre commun soit réduite à un:

$$\dim \mathcal{E}_{abc\dots z} = \dim(\mathcal{E}_a \cap \mathcal{E}_b \cap \dots \cap \mathcal{E}_z) = 1 \quad (8.226)$$

Dans ce cas, on parlera d'un ensemble complet d'observables qui commutent:

Définition. $\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots, \hat{Z}\}$ est un ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC): (1) s'il existe une base orthonormée de vecteurs propres communs, (2) si cette base est unique (aux facteurs de phase près).

On notera que tous les opérateurs d'un ECOC sont simultanément diagonalisables.

Pour une particule sans spin (voir plus loin), un ECOC possible est constitué par les trois composantes $\{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}\}$ de la position dont les vecteurs propres sont

$$\hat{\mathbf{r}} |x, y, z\rangle = (\hat{x} \mathbf{e}_x + \hat{y} \mathbf{e}_y + \hat{z} \mathbf{e}_z) |x, y, z\rangle = (x \mathbf{e}_x + y \mathbf{e}_y + z \mathbf{e}_z) |x, y, z\rangle \quad (8.227)$$

Ces trois composantes sont des observables qui commutent entre elles: $[\hat{x}, \hat{y}] = [\hat{y}, \hat{z}] = [\hat{z}, \hat{x}] = 0$. La mesure de la composante \hat{x} détermine x de sorte que l'état quantique appartient au sous-espace

$$\mathcal{E}_x = \{|\psi\rangle = \int dy dz c(y, z) |x, y, z\rangle \in \mathcal{E}\} \quad (8.228)$$

où $c(y, z)$ est une fonction ou une distribution de \mathbb{R}^2 sur \mathbb{C} . La seule mesure de \hat{x} ne suffit pas à déterminer l'état de la particule car ce sous-espace est de dimension infinie. Si nous voulons déterminer univoquement l'état quantique de la particule, il faut également effectuer la mesure des deux autres composantes \hat{y} et \hat{z} , ce qui permet d'affirmer que l'état quantique appartient au sous-espace

$$\mathcal{E}_{xyz} = \mathcal{E}_x \cap \mathcal{E}_y \cap \mathcal{E}_z = \{e^{i\phi} |x, y, z\rangle\} \quad (8.229)$$

qui ne contient qu'un seul état à une phase près.

Pour une particule sans spin, un autre exemple d'ECOC est formé par les trois composantes de l'impulsion $\{\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z\}$. Ces trois observables commutent en effet. La mesure de ces trois observables permet de déterminer univoquement l'état du système comme étant un état du type $e^{i\phi} |p_x, p_y, p_z\rangle$.

Un autre exemple d'ECOC est formé des trois observables $\{\hat{x}, \hat{y}, \hat{p}_y\}$ qui sont également compatibles. Dans cet exemple la mesure simultanée détermine l'état quantique comme étant $e^{i\phi} |x, y, p_z\rangle$.

Par contre, les trois observables $\{\hat{x}, \hat{y}, \hat{p}_y\}$ ne forment pas un ECOC car $[\hat{y}, \hat{p}_y] \neq 0$ et, de plus, elle ne fournit aucune information sur la composante z .

On observe que la notion d'ECOC et le raisonnement associé sont fondamentaux car nous avons ainsi une méthode pour déterminer univoquement un état quantique par la mesure des observables d'un ECOC. Nous avons en quelque sorte bouclé ainsi la construction de la mécanique quantique qui, au départ, postule l'existence d'état quantique dans un espace vectoriel abstrait sans connection apparente avec l'appareillage expérimental. La notion d'ECOC et les théorèmes de cette section nous offrent le moyen d'identifier physiquement toute une base de l'espace des états de manière concrète comme les états propres caractérisés par les valeurs propres a, b, c, \dots, z obtenues lors de la mesure simultanée de toutes les observables d'un ECOC.

L'espace des états quantiques peut alors se construire comme des superpositions linéaires des vecteurs de base $|a, b, c, \dots, z\rangle$ univoquement caractérisés (à une phase $e^{i\phi}$ près) par les nombres réels a, b, c, \dots, z obtenus lors des mesures physiques simultanées des observables $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots, \hat{Z}$. Ces mesures permettent donc d'identifier l'état quantique avec le sous-espace propre commun car celui-ci ne contient qu'un seul vecteur (à une phase près):

$$|\psi\rangle \in \mathcal{E}_{abc\dots z} = \mathcal{E}_a \cap \mathcal{E}_b \cap \mathcal{E}_c \cap \dots \cap \mathcal{E}_z = \{e^{i\phi}|a, b, c, \dots, z\rangle\} \quad (8.230)$$

Un ECOC permet donc de déterminer univoquement l'état quantique d'un système grâce à un nombre fini de mesures.

Remarque: Pour un ECOC, on peut définir une densité de probabilité jointe comme

$$p(a, b, c, \dots, z) \equiv \langle \psi | \delta(\hat{A} - a) \delta(\hat{B} - b) \cdots \delta(\hat{Z} - z) | \psi \rangle \quad (8.231)$$

grâce au fait que tous ces opérateurs commutent entre eux. Si ce n'était pas le cas, l'ordre d'apparition des opérateurs dans (8.231) aurait de l'importance, et la densité pourrait ne plus être positive, ni même réelle. Il faut remarquer ici que, pour un état quelconque, la connaissance de la densité de probabilité jointe (8.231) ne suffit pas pour déterminer l'état en question car (8.231) donne le module de la fonction d'onde, mais pas sa phase.

8.11 Evolution temporelle

8.11.1 L'opérateur d'évolution

L'équation de Schrödinger (8.104) du 3ième postulat étant linéaire et du premier ordre dans le temps, l'état à l'instant t est déterminé univoquement par l'état à l'instant initial. En intégrant les deux membres de l'équation (8.104) par rapport au temps, on obtient

$$|\psi_t\rangle = |\psi_0\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{H}(t') |\psi_{t'}\rangle \quad (8.232)$$

En introduisant le membre de gauche dans celui de droite de manière récursive on obtient

$$|\psi_t\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi_0\rangle \quad (8.233)$$

avec

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t_0) &\equiv \hat{I} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^{t_1} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2) + \dots \\ &\quad \dots + \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2)\dots\hat{H}(t_n) + \dots \\ &\equiv \mathbb{T} \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt' \right) \end{aligned} \quad (8.234)$$

où \mathbb{T} dénote un produit ordonné dans le temps ce qui permet de rassembler la série sous forme d'une exponentielle. Cette série définit un opérateur linéaire appelé l'opérateur d'évolution ou propagateur lorsqu'il est exprimé en représentation de position.

Comme l'énergie est une grandeur physique observable, l'opérateur qui lui est associé est nécessairement un opérateur hermitien d'après le 2ième postulat. Par conséquent, l'opérateur hamiltonien est hermitien, ce qui implique que le produit scalaire est préservé par l'évolution temporelle d'après (8.109). Ainsi, l'opérateur d'évolution est nécessairement un opérateur unitaire⁶

$$\hat{U}(t, t_0)^\dagger \hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_0) \hat{U}(t, t_0)^\dagger = \hat{I} \quad (8.235)$$

L'opérateur d'évolution possède de plus les propriétés suivantes:

$$\hat{U}(t_2, t_1) \hat{U}(t_1, t_0) = \hat{U}(t_2, t_0) \quad (8.236)$$

$$\hat{U}(t_0, t_0) = \hat{I} \quad (8.237)$$

$$\hat{U}(t_0, t_1) = \hat{U}(t_1, t_0)^{-1} = \hat{U}(t_1, t_0)^\dagger \quad (8.238)$$

qui font de l'évolution temporelle d'un système quantique un groupe unitaire.

Lorsque le hamiltonien est indépendant du temps, les intégrales dans (8.234) s'évaluent directement comme nous l'avons déjà montré à la section 4.11 et nous obtenons

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0) \right] \quad (8.239)$$

On remarque ici qu'un système indépendant du temps est invariant sous des translations temporelles dans le sens où l'opérateur d'évolution ne dépend alors que de l'intervalle de temps écoulé $(t - t_0)$ et non du temps initial t_0 : $\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t - t_0)$. Comme le hamiltonien est hermitien, il admet des valeurs propres réelles. Les

⁶Les valeurs propres d'un opérateur unitaire appartiennent au cercle unité et ses vecteurs propres de valeurs propres distinctes sont orthogonaux.

vecteurs propres associés définissent les états stationnaires du système: $\hat{H}|\phi\rangle = E|\phi\rangle$. En appliquant la décomposition spectrale (8.143) à l'opérateur d'évolution, l'évolution temporelle des états s'exprime donc en termes des états stationnaires comme

$$|\psi_t\rangle = \sum_{E_n \in \sigma_d} \sum_{j=1}^{g_n} \langle E_n, j | \psi_0 \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t-t_0)} |E_n, j\rangle + \int_{\sigma_{ac}} \sum_{j=1}^{g(E)} \langle E, j | \psi_0 \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E (t-t_0)} |E, j\rangle dE \quad (8.240)$$

où j est un indice (à valeurs discrètes, continues ou multiples) qui tient compte de la dégénérence des valeurs propres qu'elles soient généralisées ou non. Par exemple, une particule libre à une dimension peut se propager vers la gauche ou vers la droite de sorte que les vecteurs propres généralisés de valeur propre $E > 0$ sont deux ondes planes d'impulsions $p = \pm\sqrt{2mE}$.

8.11.2 L'évolution des valeurs attendues

L'évolution temporelle des états induit une évolution des valeurs attendues. Si $\hat{A}(t)$ est une observable dépendant explicitement du temps sa valeur attendue évolue dans le temps selon

$$\langle \hat{A}(t) \rangle_t = \langle \psi_t | \hat{A}(t) | \psi_t \rangle = \langle \psi_0 | \hat{U}(t, t_0)^\dagger \hat{A}(t) \hat{U}(t, t_0) | \psi_0 \rangle \quad (8.241)$$

Si on dérive (8.241) par rapport au temps, on obtient

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A}(t) \rangle_t = \left(\frac{d}{dt} \langle \psi_t | \right) \hat{A}(t) | \psi_t \rangle + \langle \psi_t | \hat{A}(t) \left(\frac{d}{dt} | \psi_t \rangle \right) + \langle \psi_t | \frac{\partial \hat{A}(t)}{\partial t} | \psi_t \rangle \quad (8.242)$$

D'après l'équation de Schrödinger (8.104), nous avons que

$$\frac{d}{dt} | \psi_t \rangle = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}(t) | \psi_t \rangle \quad (8.243)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \psi_t | = -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi_t | \hat{H}(t) \quad (8.244)$$

car l'opérateur hamiltonien est hermitien. Par conséquent, nous trouvons que

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A}(t) \rangle_t = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}(t), \hat{H}(t)] \rangle_t + \langle \partial_t \hat{A}(t) \rangle_t \quad (8.245)$$

8.11.3 Constantes du mouvement

Certaines observables restent constantes au cours du temps ce qui justifie l'introduction de la définition:

Définition. Si \hat{H} est indépendant du temps, une constante du mouvement est une observable \hat{C} qui ne dépend pas explicitement du temps et telle que $(d/dt)\langle\hat{C}\rangle_t = 0$ pour tout $|\psi_t\rangle$.

Comme conséquence immédiate, nous avons que:

Théorème. Un opérateur hamiltonien indépendant du temps est une constante du mouvement.

Démonstration. D'après l'éq. (8.245), nous avons que

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{H}\rangle_t = \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{H}, \hat{H}]\rangle_t + 0 = 0 \quad (8.246)$$

C. Q. F. D. Cette propriété s'interprète en notant que le système est invariant sous le groupe continu des translations temporelles parce que deux expériences réalisées à deux temps différents produisent les mêmes résultats lorsque l'opérateur hamiltonien est indépendant du temps. L'énergie du système est alors conservée comme conséquence de l'invariance sous les translations temporelles.

Nous avons aussi que:

Théorème. Dans un système indépendant du temps, un opérateur \hat{C} indépendant du temps est une constante du mouvement ssi il commute avec le hamiltonien: $[\hat{C}, \hat{H}] = 0$.

Démonstration. D'après (8.245)

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{C}\rangle_t = \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{C}, \hat{H}]\rangle + \langle\frac{\partial\hat{C}}{\partial t}\rangle = 0 \quad (8.247)$$

car $[\hat{C}, \hat{H}] = 0$ et $\partial_t\hat{C} = 0$ par hypothèses et donc \hat{C} est une constante du mouvement. Réciproquement, si \hat{C} est une constante du mouvement et comme $\partial_t\hat{C} = 0$ par hypothèse, il faut que $\langle[\hat{C}, \hat{H}]\rangle = 0$ pour tout état $|\psi\rangle$ de sorte que $[\hat{C}, \hat{H}] = 0$. C. Q. F. D.

8.11.4 Les schémas évolutifs de Schrödinger et de Heisenberg

Si le système est indépendant du temps et si l'observable \hat{A} ne dépend pas explicitement du temps, la valeur attendue (8.241) s'écrit

$$\langle\hat{A}\rangle_t = \langle\psi_t|\hat{A}|\psi_t\rangle = \langle\psi_0|\hat{U}(t)^\dagger\hat{A}\hat{U}(t)|\psi_0\rangle = \langle\psi_0|\hat{A}_t|\psi_0\rangle \quad (8.248)$$

avec la nouvelle définition

$$\hat{A}_t \equiv \hat{U}(t)^\dagger\hat{A}\hat{U}(t) \quad \text{où} \quad \hat{U}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \quad (8.249)$$

On a posé ici $t_0 = 0$ pour la simplicité.

On peut donc exprimer l'évolution temporelle soit au niveau des états en considérant les observables comme des opérateurs qui ne dépendent pas du temps, ou bien au niveau des opérateurs en considérant que les états ne dépendent pas du temps et sont fixés à leur condition initiale.

Dans le premier cas, on parle du

$$\text{schéma évolutif de Schrödinger: } \begin{cases} \frac{d}{dt}|\psi\rangle = \frac{1}{i\hbar}\hat{H}|\psi\rangle \\ \frac{d}{dt}\hat{A} = 0 \end{cases} \quad (8.250)$$

et dans le deuxième cas du

$$\text{schéma évolutif de Heisenberg: } \begin{cases} \frac{d}{dt}|\psi\rangle = 0 \\ \frac{d}{dt}\hat{A} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{A}, \hat{H}] \end{cases} \quad (8.251)$$

ce qui est représenté sur les figs. 8.7 et 8.8.

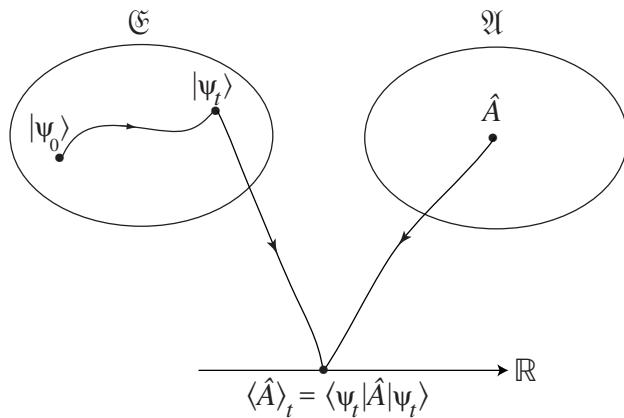


Fig. 8.7. Schéma évolutif de Schrödinger.

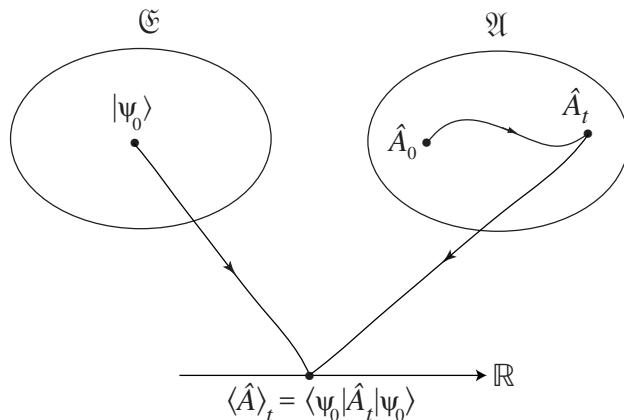


Fig. 8.8. Schéma évolutif de Heisenberg.

8.11.5 Théorème d'Ehrenfest

L'équation d'évolution (8.245) pour les observables, nous permet d'établir de manière succincte le théorème d'Ehrenfest déjà rencontré à la section 4.13.

Théorème d'Ehrenfest. *Soit un système quantique dont l'opérateur hamiltonien est celui d'une particule (sans spin) dans un potentiel V :*

$$\hat{H}(t) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}}, t) \quad (8.252)$$

Les positions et impulsions moyennes de la particule évolue dans le temps selon:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\langle\hat{\mathbf{r}}\rangle_t = \frac{\langle\hat{\mathbf{p}}\rangle_t}{m} \\ \frac{d}{dt}\langle\hat{\mathbf{p}}\rangle_t = -\langle\nabla V(\hat{\mathbf{r}}, t)\rangle_t \equiv \langle\mathbf{F}(\hat{\mathbf{r}}, t)\rangle_t \end{cases} \quad (8.253)$$

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathbf{p}}\rangle_t = -\langle\nabla V(\hat{\mathbf{r}}, t)\rangle_t \equiv \langle\mathbf{F}(\hat{\mathbf{r}}, t)\rangle_t \quad (8.254)$$

où $\mathbf{F}(\hat{\mathbf{r}}, t)$ est la force exercée par le potentiel sur la particule.

Démonstration. D'après l'éq. (8.245) pour $\hat{A} = \hat{\mathbf{r}}$ et comme l'opérateur de position ne dépend pas explicitement du temps, nous avons que

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathbf{r}}\rangle_t = \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{\mathbf{r}}, \hat{H}(t)]\rangle_t + 0 \quad (8.255)$$

$$= \frac{1}{2mi\hbar}\langle[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}^2]\rangle_t + \frac{1}{i\hbar}\underbrace{\langle[\hat{\mathbf{r}}, V(\hat{\mathbf{r}}, t)]\rangle_t}_{=0} \quad (8.256)$$

$$= \frac{1}{2mi\hbar} \left(\underbrace{\langle\hat{\mathbf{p}} \cdot [\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}]\rangle_t}_{=i\hbar\hat{I}} + \underbrace{\langle[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}] \cdot \hat{\mathbf{p}}\rangle_t}_{=i\hbar\hat{I}} \right) \quad (8.257)$$

$$= \frac{1}{m}\langle\hat{\mathbf{p}}\rangle_t \quad (8.258)$$

Par ailleurs,

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathbf{p}}\rangle_t = \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{\mathbf{p}}, \hat{H}(t)]\rangle_t + 0 \quad (8.259)$$

$$= \frac{1}{2mi\hbar}\underbrace{\langle[\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{p}}^2]\rangle_t}_{=0} + \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{\mathbf{p}}, V(\hat{\mathbf{r}}, t)]\rangle_t \quad (8.260)$$

Ce dernier commutateur peut être aisément évalué, en représentation de position

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{p}}, V(\mathbf{r}, t)]\psi(\mathbf{r}) &= [-i\hbar\nabla, V(\mathbf{r}, t)]\psi(\mathbf{r}) \\ &= -i\hbar\nabla(V\psi) + i\hbar V\nabla\psi \\ &= -i\hbar(\nabla V)\psi \underbrace{-i\hbar V\nabla\psi + i\hbar V\nabla\psi}_{=0} \\ &= -i\hbar(\nabla V)\psi \end{aligned} \quad (8.261)$$

de sorte que l'on obtient (8.254). C. Q. F. D.

L'équation (8.254) ressemble à l'équation de Newton mais elle en diffère comme nous l'avons expliqué à la section 4.13.

Exercices

8.1. Calculer les expressions $\langle \mathbf{p}' | f(\hat{\mathbf{p}}) | \mathbf{p} \rangle$ et $\langle \mathbf{r} | f(\hat{\mathbf{p}}) | \mathbf{p} \rangle$ où $f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n$ est une fonction analytique réelle, c'est-à-dire que les coefficients $c_n = f^{(n)}(0)/n!$ sont réels. (Une fonction analytique est une fonction développable en série de Taylor convergente.)

8.2. Calculer le propagateur de la particule libre

$$\hat{K}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} t\right), \quad (8.262)$$

- (a) en représentation d'impulsion, $\tilde{K}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; t) = \langle \mathbf{p} | \hat{K}(t) | \mathbf{p}' \rangle$;
- (b) en représentation de position $\tilde{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = \langle \mathbf{r} | \hat{K}(t) | \mathbf{r}' \rangle$.

8.3. Démontrer que l'opérateur

$$\hat{T}_{\mathbf{a}} = \exp(\mathbf{a} \cdot \partial_{\mathbf{r}}), \quad (8.263)$$

est un opérateur de translation par le vecteur \mathbf{a} :

$$\hat{T}_{\mathbf{a}} \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}). \quad (8.264)$$

8.4. Quels sont les valeurs propres et les vecteurs propres de $f(\hat{A})$ si $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ et si $f(z)$ est une fonction analytique de z .

8.5. Lesquels parmi les opérateurs suivants sont-ils auto-adjoints (c.-à-d. hermitiens), unitaires, ou quelconques? \hat{A} et \hat{B} désignent des opérateurs auto-

adjoints.

$$\begin{aligned}
 \hat{x} & \quad (\text{opérateur de position selon } x) \\
 \hat{x} \hat{y} & \\
 [\hat{x}, \hat{p}_x] & \\
 [\hat{x}, \hat{p}_y] & \\
 \frac{\hat{I} - i\hat{A}}{\hat{I} + i\hat{A}} & \\
 \hat{\Pi}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}) & \quad (\text{opérateur de parité}) \\
 \hat{K}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) & \quad (\text{opérateur d'évolution}) \\
 \hat{p}_x^3 & \\
 i[\hat{A}, \hat{B}] & \\
 \hat{T}_{\mathbf{a}} = \exp(\mathbf{a} \cdot \partial_{\mathbf{r}}) & \\
 \hat{P} = |n\rangle\langle n| & \quad (\text{opérateur de projection sur l'état } |n\rangle \text{ normalisé } \langle n|n\rangle = 1) \\
 f(\hat{A}) & \text{ si } f(z) \text{ est analytique réelle} \\
 \exp(i\hat{A}) & \\
 \hat{L}_z = \hat{x} \hat{p}_y - \hat{y} \hat{p}_x &
 \end{aligned}$$

8.6. Quels sont les valeurs propres et les vecteurs propres de $\exp(i\hat{A})$ si $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$. En déduire une propriété générale des valeurs propres d'un opérateur unitaire.

8.7. Soit \hat{H}_0 l'hamiltonien d'une particule dans un puits infini à une dimension: $\hat{H}_0 = -(\hbar^2/2M)\partial_x^2$ avec $\psi(0) = \psi(L) = 0$. Les fonctions propres orthonormées de cet hamiltonien sont $\chi_n(x) = \sqrt{2/L} \sin(n\pi x/L)$ avec $n = 1, 2, 3, \dots$ Calculer les éléments de matrice $\langle m|\hat{H}|n\rangle$ de l'hamiltonien en présence d'un champ électrique $\hat{H} = \hat{H}_0 - q\mathcal{E}x$, avec $\langle x|n\rangle = \chi_n(x)$.

8.8. Montrer que les opérateurs $\hat{A} + \hat{A}^\dagger$, $i(\hat{A} - \hat{A}^\dagger)$, $\hat{A}\hat{A}^\dagger$, $\hat{A}^\dagger\hat{A}$ sont toujours auto-adjoints *quel que soit* \hat{A} .

8.9. Evaluer les commutateurs suivants:

$$[x^2, \partial_x] \tag{8.265}$$

$$[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] \tag{8.266}$$

8.10. Appliquer la formule d'expulsion:

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A} [\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}] \hat{B}, \tag{8.267}$$

pour montrer que si $[\hat{A}, \hat{B}] = \lambda \hat{I}$ où λ est un scalaire, alors:

$$[\hat{A}, \hat{B}^n] = \lambda n \hat{B}^{n-1} \quad (8.268)$$

$$[\hat{A}, f(\hat{B})] = \lambda f'(\hat{B}) \quad (8.269)$$

où $n = 1, 2, 3, \dots$ et $f'(z) = df/dz$.

8.11. Si $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{I}$, montrer que

$$\exp(-\lambda \hat{A}) \hat{B} \exp(+\lambda \hat{A}) = \hat{B} - \lambda \hat{I} \quad (8.270)$$

$$\exp(-\lambda \hat{A}) f(\hat{B}) \exp(+\lambda \hat{A}) = f(\hat{B} - \lambda \hat{I}). \quad (8.271)$$

8.12. Sous la même condition $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{I}$, utiliser l'exercice 8.11 pour démontrer la relation

$$\exp(\alpha \hat{A} + \beta \hat{B}) = \exp(\alpha \hat{A}) \exp(\beta \hat{B}) \exp(-\alpha \beta / 2). \quad (8.272)$$

La méthode à suivre est la suivante. Dériver

$$\exp[\lambda(\alpha \hat{A} + \beta \hat{B})] = \exp(\lambda \alpha \hat{A}) \hat{F}(\lambda), \quad (8.273)$$

par rapport à λ . Simplifier avec l'équation (8.273) elle-même et avec le résultat de l'exercice 8.11. Intégrer ensuite par rapport à λ l'équation différentielle obtenue pour l'opérateur $\hat{F}(\lambda)$. Substituer enfin dans l'équation (8.273) et poser $\lambda = 1$.

8.13. Soient $\hat{\mathbf{L}} = (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z) = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ les opérateurs associés aux trois composantes cartésiennes du moment cinétique. Montrer que $\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = -\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{r}}$. Que vaut $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$? En déduire la relation d'incertitude sur la mesure simultanée des composantes \hat{L}_x et \hat{L}_y .

8.14. Utiliser les relations de commutation entre l'impulsion \hat{p} et la position \hat{x} pour obtenir les équations décrivant la dépendance temporelle de $\langle \hat{x} \rangle$ et de $\langle \hat{p} \rangle$ pour les opérateurs hamiltoniens:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{k}{2} \hat{x}^2 + c \hat{x} + V_0, \quad (8.274)$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2 - \frac{A}{\hat{x}^2}. \quad (8.275)$$

Résoudre les équations obtenues pour le hamiltonien (8.274).

8.15. Un électron dans un champ électrique oscillant est décrit par l'opérateur hamiltonien:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + (e\mathcal{E}_0 \cos \omega t) \hat{x}, \quad (8.276)$$

avec $e = +|e|$. Calculer $d\langle \hat{x} \rangle / dt$, $d\langle \hat{p} \rangle / dt$, et $d\langle \hat{H} \rangle / dt$.

- 8.16. A partir de l'équation d'évolution de la valeur moyenne d'une observable \hat{A} , dériver la relation d'incertitude sur la mesure simultanée de cette observable avec l'énergie. Interpréter le résultat comme une relation d'incertitude approximative entre le temps de variation de la valeur moyenne de l'observable et l'énergie.
- 8.17. Dans le cas de l'opérateur hamiltonien d'une particule chargée dans un champ électrique uniforme et stationnaire

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - q \mathcal{E} \hat{x}, \quad (8.277)$$

utiliser les relations de commutation entre l'impulsion \hat{p} et la position \hat{x} pour construire un opérateur temps \hat{T} qui soit canoniquement conjugué au hamiltonien dans le sens où

$$[\hat{T}, \hat{H}] = -i\hbar \hat{I}. \quad (8.278)$$

Interpréter le résultat. En déduire une relation d'incertitude entre le temps et l'énergie dans ce système particulier.

Chapitre 9

THÉORIES DES PERTURBATIONS

Dans ce chapitre, nous introduisons les méthodes de perturbation pour traiter des systèmes quantiques proches d'un système soluble. De tels systèmes perturbés sont décrits par un hamiltonien de la forme

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (9.1)$$

où \hat{H}_0 est le hamiltonien du système non-perturbé soluble, l'opérateur \hat{V} décrit la perturbation et λ est un paramètre dont la valeur est suffisamment proche de $\lambda = 0$ pour que les développements perturbatifs en λ aient un sens.

Si le hamiltonien (9.1) est indépendant du temps, nous serons intéressés par l'effet de la perturbation sur les valeurs propres d'énergie ainsi que sur les états propres correspondants. Ce problème fait l'objet de la *théorie des perturbations stationnaires*.

De manière plus générale, nous pouvons aussi être intéressés par l'effet de la perturbation sur l'évolution temporelle des états quantiques du système perturbé que celui-ci soit indépendant du temps ou non. Cet autre problème fait l'objet de la *théorie des perturbations dépendant du temps*.

9.1 Théorie des perturbations stationnaires

Nous supposons que \hat{H}_0 et \hat{V} sont indépendants du temps et nous nous intéressons aux états stationnaires du hamiltonien perturbé $\hat{H}(\lambda)$. Nous supposons de plus que le spectre de $\hat{H}(\lambda)$ est discret:

$$\hat{H}(\lambda)\psi_n(\lambda) = E_n(\lambda)\psi_n(\lambda) \quad (9.2)$$

Dans ce chapitre, nous n'utiliserons pas systématiquement les notations de Dirac dans le souci de ne pas alourdir les expressions. Le problème est de développer les valeurs propres $E_n(\lambda)$ ainsi que les états propres $\psi_n(\lambda)$ en série de Taylor du paramètre λ , étant donné que le problème aux valeurs propres a déjà été résolu en $\lambda = 0$ pour $\hat{H}(0) = \hat{H}_0$:

$$\hat{H}_0\psi_n(0) = E_n(0)\psi_n(0) \quad (9.3)$$

Il faut distinguer deux cas:

- 1) *Le niveau $E_n(0)$ est non-dégénéré.* Dans ce cas, la valeur propre $E_n(\lambda)$ forme une courbe qui n'intersecte pas d'autres niveaux (voir fig. 9.1).

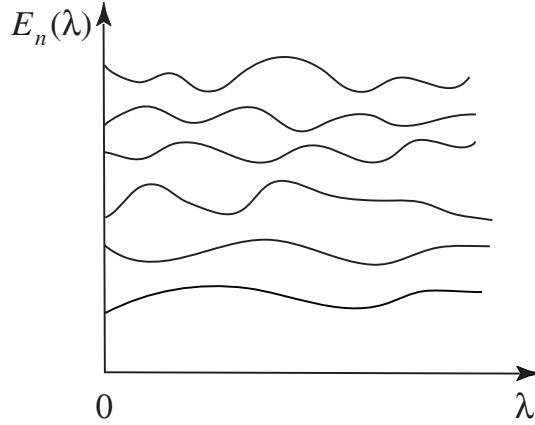


Fig. 9.1. Déformations possibles pour le spectre des valeurs propres $\{E_n(\lambda)\}$ lorsque les valeurs propres non-perturbées $\{E_n(0)\}$ sont non-dégénérées en $\lambda = 0$.

- 2) *Le niveau $E_n(0)$ est dégénéré.* Dans ce cas, plusieurs courbes $E_{ni}(\lambda)$ peuvent converger et s'intersecter en $E_n(0)$ pour $\lambda = 0$ (voir fig. 9.2).

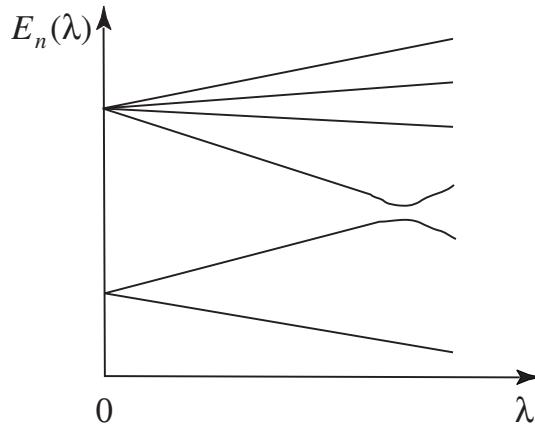


Fig. 9.2. Déformations possibles pour le spectre des valeurs propres $\{E_n(\lambda)\}$ lorsque les valeurs propres non-perturbées $\{E_n(0)\}$ sont dégénérées. En $\lambda = 0$, l'état inférieur est de dégénérescence double ou supérieure et l'état supérieur de dégénérescence quadruple ou supérieure.

Ces deux cas seront traités séparément.

9.1.1 $E_n(0)$ est une valeur propre non-dégénérée

L'idée de la théorie des perturbations est de développer en série de Taylor les valeurs propres et les vecteurs propres en puissances du paramètre de perturbation:

$$E_n(\lambda) = E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (9.4)$$

$$\psi_n(\lambda) = \psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \quad (9.5)$$

où

$$E_n^{(l)} = \frac{1}{l!} \frac{d^l E_n(0)}{d\lambda^l} \quad (9.6)$$

et

$$\psi_n^{(l)} = \frac{1}{l!} \frac{d^l \psi_n(0)}{d\lambda^l} \quad (9.7)$$

On remplace les séries (9.4) et (9.5) dans l'équation aux valeurs propres (9.2) pour obtenir:

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})(\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots) &= (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) \\ &\quad \times (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad (9.8)$$

On développe les deux membres en série de λ et on identifie les termes de même puissance en λ :

$$\underline{\lambda^0} : \quad \hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (9.9)$$

$$\underline{\lambda^1} : \quad \hat{H}_0 \psi_n^{(1)} + \hat{V} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \quad (9.10)$$

$$\underline{\lambda^2} : \quad \hat{H}_0 \psi_n^{(2)} + \hat{V} \psi_n^{(1)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} \quad (9.11)$$

⋮

$$\underline{\lambda^j} : \quad \hat{H}_0 \psi_n^{(j)} + V \psi_n^{(j-1)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(j)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(j-1)} + \dots + E_n^{(j-1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(j)} \psi_n^{(0)} \quad (9.12)$$

⋮

L'équation (9.9) à l'ordre λ^0 est automatiquement satisfaite car $\{E_n^{(0)}, \psi_n^{(0)}\}$ sont les valeurs et vecteurs propres de \hat{H}_0 qui sont connus d'après (9.3). On suppose que les vecteurs propres forment une base complète et orthonormée de l'espace de Hilbert:

$$\langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = \delta_{mn} \quad (9.13)$$

$$\sum_n |\psi_n^{(0)}\rangle \langle \psi_n^{(0)}| = \hat{I} \quad (9.14)$$

car \hat{H}_0 ne possède pas de spectre continu par hypothèse.

Si l'on prend l'équation (9.10) pour λ^1 en produit scalaire avec $\langle \psi_n^{(0)} |$, on trouve

$$\underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(1)} \rangle}_{=E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle} + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_{=1} \quad (9.15)$$

Le premier terme du membre de gauche se transforme car le bra $\langle \psi_n^{(0)} |$ est un état propre à gauche de \hat{H}_0 de valeur propre $E_n^{(0)}$ puisque \hat{H}_0 est hermitien. Par conséquent, il apparaît dans le membre de gauche un terme identique au premier terme du membre de droite. De la sorte, nous avons montré que la perturbation du 1er ordre sur la valeur propre est donnée par la valeur moyenne de l'opérateur de perturbation \hat{V} sur l'état propre non-perturbé correspondant

$$\boxed{E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle} \quad (9.16)$$

Ce résultat simple est très utile car il peut être appliqué dans de nombreux systèmes.

On peut poursuivre le calcul des perturbations au 2ième ordre. Dans ce but, il est nécessaire d'obtenir d'abord la perturbation du 1er ordre sur les états propres, ce qui est réalisé en prenant le produit scalaire de l'éq. (9.10) avec un vecteur $\langle \psi_m^{(0)} |$ tel que $m \neq n$:

$$\underbrace{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(1)} \rangle}_{=E_m^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle} + \langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_{=0} \quad (9.17)$$

En résolvant, nous trouvons la perturbation du 1er ordre sur l'état propre

$$\langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (m \neq n) \quad (9.18)$$

Ensuite, nous prenons le produit scalaire de l'éq. (9.11) du 2ième ordre avec l'état propre $\langle \psi_n^{(0)} |$

$$\underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(2)} \rangle}_{=E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle} + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \underbrace{E_n^{(1)}}_{=\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(2)} \quad (9.19)$$

de sorte que

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(1)} \rangle - \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (9.20)$$

En insérant dans le premier terme de (9.20) une relation de complétude sur les états propres non-perturbés, on trouve la somme

$$E_n^{(2)} = \sum_{m(\neq n)} \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (9.21)$$

où n'apparaît plus le terme $m = n$ à cause de la soustraction du dernier terme de (9.20).

En utilisant le résultat (9.18), la perturbation du 2ième ordre sur la valeur propre est donc égale à

$$E_n^{(2)} = \sum_{m(\neq n)} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_m^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (9.22)$$

La perturbation du 2ième ordre dépend de tous les états propres du problème non-perturbé qui contribuent chacun selon le carré de l'élément de matrice de la perturbation et de manière inversément proportionnelle à la différence d'énergie vis-à-vis de l'énergie de l'état considéré. La valeur propre E_n est influencée par $E_m^{(0)}$ d'autant plus que $E_m^{(0)}$ est proche de $E_n^{(0)}$ et que l'élément de matrice $\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_m^{(0)} \rangle$ est grand.

En rassemblant les résultats, la valeur propre est donnée au 2ième ordre du calcul des perturbations par

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda V_{nn} + \lambda^2 \sum_{m(\neq n)} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (9.23)$$

avec $V_{nm} \equiv \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_m^{(0)} \rangle$.

9.1.2 $E_n(0)$ est une valeur propre dégénérée

Dans ce cas, il existe plusieurs états propres $\psi_{nr}^{(0)}$ ($r = 1, \dots, g_n$) correspondant à la même valeur propre $E_n^{(0)}$ du hamiltonien non-perturbé \hat{H}_0 :

$$\hat{H}_0 \psi_{nr}^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_{nr}^{(0)} \quad (r = 1, \dots, g_n) \quad (9.24)$$

g_n est la multiplicité de la valeur propre $E_n^{(0)}$.

Ces différents états propres forment une base du sous-espace propre $\mathcal{E}_n^{(0)}$ correspondant à $E_n^{(0)}$. La dimension de ce sous-espace propre est égale à la multiplicité: $g_n = \dim \mathcal{E}_n^{(0)}$. On suppose que tous les états propres non-perturbés (9.24) forment une base orthonormée et complète de l'espace de tous les états du système:

$$\langle \psi_{mr}^{(0)} | \psi_{ns}^{(0)} \rangle = \delta_{mn} \delta_{rs} \quad (r = 1, \dots, g_m; s = 1, \dots, g_n) \quad (9.25)$$

$$\sum_n \sum_{r=1}^{g_n} |\psi_{nr}^{(0)}\rangle \langle \psi_{nr}^{(0)}| = \hat{I} \quad (9.26)$$

Nous cherchons les états propres du système perturbé par un potentiel \hat{V} qui, en général, n'a rien à voir avec le hamiltonien non-perturbé. Dès lors, les états propres de \hat{H}_0 ignorent les propriétés de \hat{V} .

Nous nous intéressons à un état propre $\psi_{nr}(\lambda)$ du hamiltonien perturbé (9.1). Il est ici nécessaire d'introduire un indice supplémentaire r étant donné la dégénérescence de $E_n^{(0)}$. Nous considérons la limite de $\psi_{nr}(\lambda)$ pour $\lambda \rightarrow 0$.

Si nous savons que la limite de la valeur propre correspondante $E_{nr}(\lambda)$ est égale à $E_n^{(0)}$, c'est-à-dire que $\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_{nr}(\lambda) = E_n^{(0)}$, nous pouvons conclure que la limite $\lim_{\lambda \rightarrow 0} \psi_{nr}(\lambda)$ appartient au sous-espace propre $\mathcal{E}_n^{(0)}$ correspondant à la valeur propre $E_n^{(0)}$ mais, en général, cette limite de l'état propre ne coïncide pas avec un des états de la base de $\mathcal{E}_n^{(0)}$. Par conséquent, les développements en puissances de λ de la valeur propre et de l'état propre sont de la forme

$$E_{nr}(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_{nr}^{(1)} + \lambda^2 E_{nr}^{(2)} + \dots \quad (9.27)$$

$$\psi_{nr}(\lambda) = \chi_{nr}^{(0)} + \lambda \psi_{nr}^{(1)} + \lambda^2 \psi_{nr}^{(2)} + \dots \quad (9.28)$$

où $\chi_{nr}^{(0)}$ appartient au sous-espace propre $\mathcal{E}_n^{(0)}$ mais $\chi_{nr}^{(0)} \neq \psi_{nr}^{(0)}$ en général.

On introduit les développements (9.27) et (9.28) dans l'équation aux valeurs propres (9.2) comme dans l'éq. (9.8) et on identifie les termes de même puissance en λ pour obtenir les équations successives suivantes:

$$\underline{\lambda^0} : \quad \hat{H}_0 \chi_{nr}^{(0)} = E_n^{(0)} \chi_{nr}^{(0)} \quad (9.29)$$

$$\underline{\lambda^1} : \quad \hat{H}_0 \psi_{nr}^{(1)} + \hat{V} \chi_{nr}^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_{nr}^{(1)} + E_{nr}^{(1)} \chi_{nr}^{(0)} \quad (9.30)$$

$$\underline{\lambda^2} : \quad \hat{H}_0 \psi_{nr}^{(2)} + \hat{V} \psi_{nr}^{(1)} = E_n^{(0)} \psi_{nr}^{(2)} + E_{nr}^{(1)} \psi_{nr}^{(1)} + E_{nr}^{(2)} \chi_{nr}^{(0)} \quad (9.31)$$

⋮

L'éq. (9.29) à l'ordre 0 est vérifiée identiquement étant donné que $\chi_{nr}^{(0)}$ appartient au sous-espace propre de \hat{H}_0 de valeur propre $E_n^{(0)}$.

Pour obtenir la perturbation de la valeur propre au 1er ordre, nous prenons le produit scalaire de l'éq. (9.30) avec un état de base $\langle \psi_{nq}^{(0)} |$ du sous-espace propre $\mathcal{E}_n^{(0)}$ avec $q = 1, \dots, g_n$:

$$\underbrace{\langle \psi_{nq}^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_{nr}^{(1)} \rangle}_{= E_n^{(0)} \langle \psi_{nq}^{(0)} | \psi_{nr}^{(1)} \rangle} + \langle \psi_{nq}^{(0)} | \hat{V} | \chi_{nr}^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \psi_{nq}^{(0)} | \psi_{nr}^{(1)} \rangle + E_{nr}^{(1)} \langle \psi_{nq}^{(0)} | \chi_{nr}^{(0)} \rangle \quad (9.32)$$

Nous retrouvons la même simplification que dans le problème non-dégénéré. Ensuite, nous insérons une relation de complétude (9.26) à droite de \hat{V} pour obtenir

$$\sum_m \sum_{s=1}^{g_m} \langle \psi_{nq}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{ms}^{(0)} \rangle \langle \psi_{ms}^{(0)} | \chi_{nr}^{(0)} \rangle = E_{nr}^{(1)} \langle \psi_{nq}^{(0)} | \chi_{nr}^{(0)} \rangle \quad (9.33)$$

Etant donné que les sous-espaces propres de valeurs propres différentes sont orthogonaux, $\mathcal{E}_m^{(0)} \perp \mathcal{E}_n^{(0)}$, la somme sur m se réduit au seul terme où $m = n$ et nous

obtenons une équation qui ne concerne que le sous-espace propre $\mathcal{E}_n^{(0)}$ qui nous intéresse

$$\sum_{s=1}^{g_n} \langle \psi_{nq}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{ns}^{(0)} \rangle \langle \psi_{ns}^{(0)} | \chi_{nr}^{(0)} \rangle = E_{nr}^{(1)} \langle \psi_{nq}^{(0)} | \chi_{nr}^{(0)} \rangle \quad (9.34)$$

L'état propre inconnu $\chi_{nr}^{(0)}$ peut se développer sur la base de $\mathcal{E}_n^{(0)}$ comme

$$\chi_{nr}^{(0)} = \sum_{s=1}^{g_n} c_{rs} \psi_{ns}^{(0)} \quad \text{avec} \quad c_{rs} = \langle \psi_{ns}^{(0)} | \chi_{nr}^{(0)} \rangle \quad (9.35)$$

de sorte que l'éq. (9.34) est une équation pour les coefficients du développement de cet état inconnu $\chi_{nr}^{(0)}$ sur la base de $\mathcal{E}_n^{(0)}$. La perturbation $E_{nr}^{(1)}$ au premier ordre apparaît comme étant une valeur propre du problème aux valeurs propres de la matrice $g_n \times g_n$ définie par

$$V_{nq,ns} \equiv \langle \psi_{nq}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{ns}^{(0)} \rangle \quad q, s = 1, \dots, g_n \quad (9.36)$$

car l'éq. (9.34) se réécrit comme une équation aux valeurs propres

$$\sum_{s=1}^{g_n} [V_{nq,ns} - E_{nr}^{(1)} \delta_{qs}] c_{rs} = 0 \quad (9.37)$$

dont $E_{nr}^{(1)}$ serait la r ème valeur propre.

Toutes les valeurs propres $\{E_{nr}^{(1)}\}_{r=1}^{g_n}$ sont les g_n zéros du déterminant caractéristique

$$\det [V_{nq,ns} - E_{nr}^{(1)} \delta_{qs}]_{q,s=1,\dots,g_n} = 0 \quad (9.38)$$

Les vecteurs propres correspondant donnent les coefficients c_{rs} du développement de $\chi_{nr}^{(0)}$ sur la base des $\{\psi_{nr}^{(0)}\}$.

Nous obtenons ainsi le résultat:

Dans le cas dégénéré, les niveaux d'énergie du système perturbé sont donnés par

$$E_{nr} = E_n^{(0)} + \lambda E_{nr}^{(1)} + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (r = 1, \dots, g_n) \quad (9.39)$$

où les perturbations du 1er ordre $E_{nr}^{(1)}$ sont les g_n valeurs propres de la matrice hermitienne $g_n \times g_n$ définie par $\left[\langle \psi_{nr}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{ns}^{(0)} \rangle \right]_{r,s=1,\dots,g_n}$.

Le calcul de perturbation se poursuit aux ordres supérieurs de manière analogue au cas non-dégénéré.

9.2 Théorie des perturbations dépendant du temps

Nous sommes ici intéressés par une situation différente et complémentaire de la recherche d'états stationnaires. Dans la théorie des perturbations dépendant du temps, nous sommes intéressés par l'évolution temporelle d'un système sous l'influence d'une perturbation $\lambda\hat{V}$ sur un système de référence de hamiltonien \hat{H}_0 . La perturbation a pour effet que les états propres du hamiltonien non-perturbé \hat{H}_0 ne sont plus des états propres du hamiltonien total (9.1) de sorte que des transitions se produisent au cours du temps entre les états propres non-perturbés.

Nous rencontrons un tel problème lorsqu'un atome interagit avec une onde électromagnétique et absorbe un photon ou bien quand il émet spontanément un photon à partir d'un état excité. Dans ces exemples, le hamiltonien non-perturbé \hat{H}_0 est celui du système composé, d'une part, d'un atome isolé et, d'autre part, du champ électromagnétique isolé également.

Le potentiel $\lambda\hat{V}$ décrivant l'interaction entre l'atome et le champ électromagnétique est souvent de la forme $\lambda\hat{V} = -\hat{\mathcal{E}} \cdot \hat{\mathbf{d}}$ où $\hat{\mathcal{E}}$ est le champ électrique et $\hat{\mathbf{d}}$ est l'opérateur de dipôle électrique de l'atome. Lorsque l'atome interagit avec une onde électromagnétique d'intensité suffisamment importante on peut considérer que le champ électrique est une fonction oscillante du temps. Dans ce cas particulier, la perturbation $\lambda\hat{V}$ dépendrait explicitement du temps. Cependant, il existe de nombreuses situations où la perturbation $\lambda\hat{V}$ est permanente dans le temps et doit être supposée indépendante du temps ne fasse qu'entre un instant initial et un instant final.

A l'instant initial nous supposerons que le système se trouve dans un des états propres $\psi_a^{(0)}$ du hamiltonien non-perturbé \hat{H}_0 . Nous sommes intéressés par la probabilité de trouver le système perturbé dans un autre état propre $\psi_b^{(0)}$ après un laps de temps t . Cette probabilité est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger du système perturbé

$$i\hbar\partial_t\psi(t) = \hat{H}\psi(t) = (\hat{H}_0 + \lambda\hat{V})\psi(t) \quad (9.40)$$

en partant de la condition initiale,

$$\psi(0) = \psi_a^{(0)}, \quad (9.41)$$

La solution de ce problème donne l'état du système au temps courant t . La probabilité que le système soit dans l'état $\psi_b^{(0)}$ au temps t est alors donnée par

$$P_{a \rightarrow b}(t) = |\langle \psi_b^{(0)} | \psi(t) \rangle|^2 \quad (9.42)$$

Nous supposerons que les états propres de \hat{H}_0 :

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (9.43)$$

forment une base orthonormée et complète de l'espace des états

$$\langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = \delta_{mn} \quad (9.44)$$

$$\sum_n |\psi_n^{(0)}\rangle \langle \psi_n^{(0)}| = \hat{I} \quad (9.45)$$

Nous développons naturellement la fonction $\psi(t)$ d'onde dans cette base

$$\psi(t) = \sum_l c_l(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_l^{(0)} t} \psi_l^{(0)} \quad (9.46)$$

En l'absence de perturbation ($\lambda = 0$), les coefficients c_l resteraient constants dans le temps car l'éq. (9.46) nous fournit la solution de l'éq. de Schrödinger non-perturbée: $i\hbar\partial_t\psi = \hat{H}_0\psi$.

Cependant, lorsque $\lambda \neq 0$, nous devons nous attendre à une évolution des coefficients c_l dans le temps. Cette évolution est déterminée par une équation obtenue en remplaçant le développement (9.46) dans l'éq. de Schrödinger (9.40):

$$\begin{aligned} & i\hbar \sum_l \frac{dc_l}{dt} e^{-\frac{i}{\hbar} E_l^{(0)} t} \psi_l^{(0)} + \sum_l E_l^{(0)} c_l e^{-\frac{i}{\hbar} E_l^{(0)} t} \psi_l^{(0)} \\ &= \sum_l E_l^{(0)} c_l e^{-\frac{i}{\hbar} E_l^{(0)} t} \psi_l^{(0)} + \lambda \sum_l c_l e^{-\frac{i}{\hbar} E_l^{(0)} t} \hat{V} \psi_l^{(0)} \end{aligned} \quad (9.47)$$

Le second terme du membre de gauche se simplifie avec le premier terme de celui de droite. Si nous prenons le produit scalaire de l'équation résultante avec $\langle \psi_k^{(0)} |$ et que nous multiplions les deux membres par $\exp(iE_k^{(0)}t/\hbar)$, nous trouvons

$$i\hbar \frac{dc_k}{dt} = \lambda \sum_l V_{kl} e^{i\omega_{kl} t} c_l \quad (9.48)$$

où nous avons introduit la matrice du potentiel de perturbation

$$V_{kl} \equiv \langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_l^{(0)} \rangle \quad (9.49)$$

ainsi que les fréquences angulaires de Bohr

$$\omega_{kl} \equiv \frac{E_k^{(0)} - E_l^{(0)}}{\hbar} \quad (9.50)$$

Les éqs. (9.48) forment un système d'équations différentielles ordinaires qui déterminent l'évolution temporelle des coefficients $c_k(t)$. Cette méthode de résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps est appelée la méthode de variation des constantes de Dirac. En effet, lorsque $\lambda = 0$, nous retrouvons bien le résultat que les coefficients c_k restent constants dans le temps. Par contre, lorsque $\lambda \neq 0$, ils évoluent d'une manière d'autant plus faible que la perturbation λ est petite. Il est donc naturel d'envisager un développement de Taylor des coefficients en puissances de λ :

$$c_k(t) = c_k^{(0)}(t) + \lambda c_k^{(1)}(t) + \lambda^2 c_k^{(2)}(t) + \dots \quad (9.51)$$

En substituant ce développement dans (9.48) et en identifiant les termes en puissances successives de λ , nous trouvons

$$\underline{\lambda}^0 : \quad i\hbar \frac{dc_k^{(0)}}{dt} = 0 \quad (9.52)$$

$$\underline{\lambda}^1 : \quad i\hbar \frac{dc_k^{(1)}}{dt} = \sum_l V_{kl} e^{i\omega_{kl}t} c_l^{(0)} \quad (9.53)$$

$$\underline{\lambda}^2 : \quad i\hbar \frac{dc_k^{(2)}}{dt} = \sum_l V_{kl} e^{i\omega_{kl}t} c_l^{(1)} \quad (9.54)$$

$$\vdots \qquad \vdots$$

9.2.1 Le cas d'une perturbation \hat{V} constante dans le temps

La première éq. (9.52) nous montre que le coefficient d'ordre 0 reste constant dans le temps:

$$c_k^{(0)}(t) = c_k^{(0)}(0) \quad (9.55)$$

En substituant ce résultat dans l'éq. (9.53) au 1er ordre, et en intégrant les deux membres par rapport au temps, nous trouvons que

$$c_k^{(1)}(t) = c_k^{(1)}(0) + \frac{1}{i\hbar} \sum_l V_{kl} \int_0^t d\tau e^{i\omega_{kl}\tau} c_l^{(0)}(0) \quad (9.56)$$

$$= c_k^{(1)}(0) + \frac{1}{i\hbar} \sum_{l(\neq k)} V_{kl} \frac{e^{i\omega_{kl}t} - 1}{i\omega_{kl}} c_l^{(0)}(0) + \frac{t}{i\hbar} V_{kk} c_k^{(0)}(0) \quad (9.57)$$

Les ordres supérieurs sont traités de manière semblable. Nous nous limiterons au 1er ordre.

Il faut maintenant fixer les constantes d'intégration. Nous avons supposé que l'état initial du système est l'état propre non-perturbé $n = a$ d'après (9.41), ce qui nous permet de déterminer les coefficients $c_l(t)$ de la décomposition (9.46) au temps initial $t = 0$ car

$$\psi(0) = \sum_l c_l(0) \psi_l^{(0)} = \psi_a^{(0)} \quad (9.58)$$

de sorte que

$$c_l(0) = \delta_{la} \quad (9.59)$$

c'est-à-dire que $c_a(0) = 1$ et $c_l(0) = 0$ pour $l \neq a$. Etant donné que les valeurs initiales sont indépendantes du paramètre de couplage λ , nous obtenons les coef-

ficients du développement (9.51) à l'instant initial comme

$$\begin{aligned} c_k^{(0)}(0) &= \delta_{ka} \\ c_k^{(1)}(0) &= 0 \\ c_k^{(2)}(0) &= 0 \\ &\vdots \end{aligned} \tag{9.60}$$

En substituant dans la solution (9.57) nous trouvons que

$$c_k^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar\omega_{ka}} V_{ka} (1 - e^{i\omega_{ka}t}) \tag{9.61}$$

si $k \neq a$.

Or, nous sommes intéressés par la probabilité (9.42) que le système se trouve dans l'état $n = b \neq a$ au temps t . En substituant le développement (9.46) dans l'éq. (9.42) nous trouvons que cette probabilité est déterminée par le coefficient $c_b(t)$

$$P_{a \rightarrow b}(t) = |c_b(t)|^2 \tag{9.62}$$

D'après (9.51) et (9.61) ce coefficient est donné par

$$c_b(t) = \frac{\lambda}{\hbar\omega_{ba}} V_{ba} (1 - e^{i\omega_{ba}t}) \tag{9.63}$$

et la probabilité par

$$\begin{aligned} P_{a \rightarrow b}(t) &= \frac{|\lambda V_{ba}|^2}{\hbar^2\omega_{ba}^2} |1 - e^{i\omega_{ba}t}|^2 \\ &= 4 \frac{|\lambda V_{ba}|^2}{\hbar^2\omega_{ba}^2} \sin^2 \frac{\omega_{ba}t}{2} \\ &= \frac{|\lambda V_{ba}|^2}{\hbar^2} F(\omega_{ba}; t) t \end{aligned} \tag{9.64}$$

où l'on a défini la fonction

$$F(\omega; t) \equiv 4 \frac{\sin^2(\omega t/2)}{\omega^2 t} \tag{9.65}$$

qui est représentée sur la fig. 9.3.

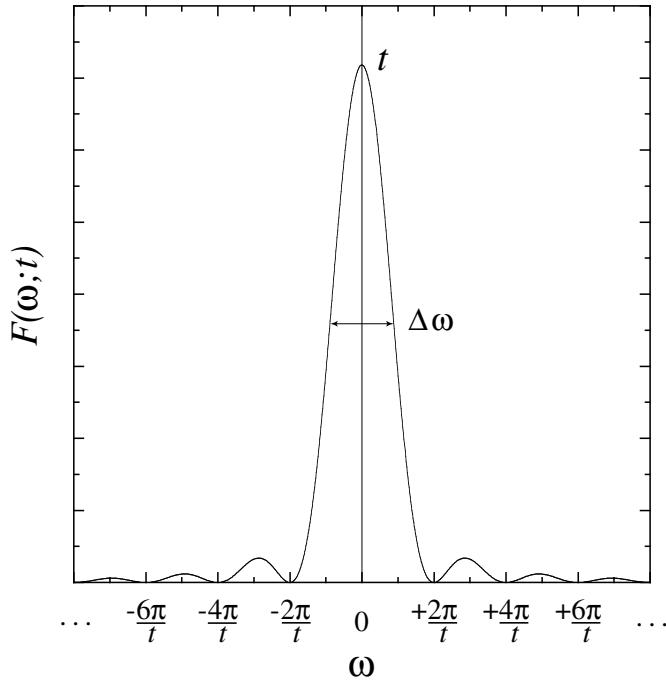


Fig. 9.3. Graphique de la fonction (9.65) intervenant dans la probabilité (9.64) de transition $a \rightarrow b$ sur le temps t .

Cette fonction est non-négative et son aire est égale à

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega; t) d\omega = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = 2\pi \quad (9.66)$$

De plus son maximum vaut

$$F(0; t) = t \quad (9.67)$$

et sa largeur à mi-hauteur

$$\Delta\omega = \frac{5.566229513}{t} \quad (9.68)$$

Par conséquent, la fonction (9.65) devient de plus en plus haute et étroite tout en restant centrée en $\omega = 0$ et en conservant son aire lorsque $t \rightarrow \infty$. Cette fonction tend donc vers une distribution delta de Dirac centrée en $\omega = 0$ selon

$$\lim_{t \rightarrow \infty} F(\omega; t) = 2\pi \delta(\omega) \quad (9.69)$$

Sur un long intervalle de temps t , la probabilité (9.64) se comporte donc comme

$$P_{a \rightarrow b}(t) \simeq_{t \rightarrow \infty} \frac{2\pi}{\hbar^2} |\lambda V_{ba}|^2 \delta(\omega_{ba}) t \quad (9.70)$$

Etant donné que

$$\delta(\omega_{ba}) = \delta\left(\frac{E_b^{(0)} - E_a^{(0)}}{\hbar}\right) = \hbar \delta(E_b^{(0)} - E_a^{(0)}) \quad (9.71)$$

l'éq. (9.70) se réécrit

$$P_{a \rightarrow b}(t) \simeq_{t \rightarrow \infty} \frac{2\pi}{\hbar} |\lambda V_{ba}|^2 \delta(E_b^{(0)} - E_a^{(0)}) t \quad (9.72)$$

Cette probabilité croît linéairement dans le temps de sorte que le niveau b se peuple progressivement au détriment du niveau a initialement seul peuplé. Nous pouvons définir ici le taux de transitions $a \rightarrow b$ par unité de temps comme

$$W_{a \rightarrow b} \equiv \frac{dP_{a \rightarrow b}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |\lambda V_{ba}|^2 \delta(E_b^{(0)} - E_a^{(0)}) \quad (9.73)$$

Le delta de Dirac exprime le fait que l'énergie est conservée dans le processus de sorte que l'état final b doit avoir la même énergie que l'état initial a .

Supposons que les états finaux b forment un spectre quasi-continu et que les différents états à l'énergie $E_b^{(0)}$ ont le même élément de matrice V_{ba} . Dans ce cas le taux de transition entre l'état initial $i = a$ et les états finaux $f = b$ est la somme des taux de transitions entre a et chacun des états finaux b :

$$\begin{aligned} W_{i \rightarrow f} &= \sum_b W_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_b |\lambda V_{ba}|^2 \delta(E_b^{(0)} - E_a^{(0)}) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |\lambda V_{ba}|^2 \sum_b \delta(E_b^{(0)} - E_a^{(0)}) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |\lambda V_{ba}|^2 n_f(E_a^{(0)}) \end{aligned} \quad (9.74)$$

où l'on a introduit la densité des niveaux d'énergie des états finaux f :

$$n_f(E) \equiv \sum_b \delta(E_b^{(0)} - E) \quad (9.75)$$

Comme $a = i$ et $b = f$, on obtient finalement le taux de transitions comme

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\lambda V_{fi}|^2 n_f(E_i^{(0)}) \quad (9.76)$$

Cette formule est appelée la règle d'or de Fermi. On observe que le taux de transitions est proportionnel au carré des éléments de matrice $V_{fi} = \langle \psi_f^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle$ du potentiel de perturbation qui provoque les transitions.

Si cet élément de matrice est nul la transition est impossible. Les règles qui déterminent les transitions possibles sont appelées les *règles de sélection*. Ces règles sont établies sur base de considérations de symétries et de lois de conservation, par exemple, du moment cinétique.

9.2.2 Le cas d'une perturbation V multipériodique

Nous supposerons ici que le potentiel perturbatif dépend explicitement du temps d'une manière multipériodique selon

$$\hat{V}(t) = \sum_n \hat{v}_n e^{-i\Omega_n t} = \hat{V}(t)^\dagger \quad (9.77)$$

avec des fréquences angulaires Ω_n . Ce serait le cas par exemple pour un atome soumis à une onde électromagnétique de plusieurs lasers de différentes couleurs. Ici encore la solution de l'équation (9.52) est

$$c_k^{(0)}(t) = \delta_{ka} \quad (9.78)$$

mais la solution de (9.53) devient

$$c_k^{(1)}(t) = \sum_n \langle \psi_k^{(0)} | \hat{v}_n | \psi_a^{(0)} \rangle \frac{1 - e^{i(\omega_{ka} - \Omega_n)t}}{\hbar(\omega_{ka} - \Omega_n)} \quad (9.79)$$

La probabilité de transition vers l'état final b est ici

$$\begin{aligned} P_{a \rightarrow b}(t) &= \left| \sum_n \lambda \langle \psi_b^{(0)} | \hat{v}_n | \psi_a^{(0)} \rangle \frac{1 - e^{i(\omega_{ba} - \Omega_n)t}}{\hbar(\omega_{ba} - \Omega_n)} \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_n |\lambda \langle \psi_b^{(0)} | \hat{v}_n | \psi_a^{(0)} \rangle|^2 F(\omega_{ba} - \Omega_n; t) t + \dots \end{aligned} \quad (9.80)$$

où les points désignent les termes croisés entre des fréquences Ω_n et $\Omega_{n'}$ différentes. Ces termes sont négligeables dans la limite $t \rightarrow \infty$ contrairement aux termes non-croisés qui augmentent systématiquement avec le temps (voir fig. 9.4). Par conséquent, le taux de transitions est ici donné par

$$W_{a \rightarrow b} = \frac{dP_{a \rightarrow b}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_n |\lambda \langle \psi_b^{(0)} | \hat{v}_n | \psi_a^{(0)} \rangle|^2 \delta(E_b^{(0)} - E_a^{(0)} - \hbar\Omega_n) \quad (9.81)$$

L'énergie de l'état final b diffère ici de celle de l'état initial a par l'énergie $\hbar\Omega_n$ positive ou négative selon le signe de Ω_n . Le cas $\Omega_n > 0$ correspond à l'absorption d'un quantum d'énergie $\hbar\Omega_n$. Le cas $\Omega_n < 0$ correspond à l'émission d'un quantum $\hbar\Omega_n$.

Supposons une onde électromagnétique monochromatique de fréquence Ω incidente sur un atome dans son état fondamental $a = 0$. Dans ce cas, les seules transitions possibles s'effectuent vers des états finaux d'énergie $E_b^{(0)} > E_a^{(0)}$. Lorsque la fréquence Ω change, on observe que le taux de transitions est nul pour la plupart des fréquences sauf pour les fréquences qui correspondent à des transitions entre les niveaux de l'atome

$$\Omega = \frac{E_b^{(0)} - E_a^{(0)}}{\hbar} \quad (9.82)$$

A chacune de ces fréquences, le taux de transition présente un pic de Dirac, ce qui représente bien les raies d'un spectre d'absorption de l'atome.

Si le champ électrique de l'onde monochromatique incidente est de la forme

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \cos \Omega t \quad (9.83)$$

le potentiel perturbatif sera

$$\hat{V} = -\mathcal{E}(t) \cdot \hat{\mathbf{d}} = -\frac{1}{2} \mathcal{E}_0 \cdot \hat{\mathbf{d}} (e^{+i\Omega t} + e^{-i\Omega t}) \quad (9.84)$$

de sorte que le taux d'absorption devient

$$W_{a \rightarrow b}(\Omega) = \frac{\pi}{2\hbar} |\langle \psi_b^{(0)} | \mathcal{E}_0 \cdot \hat{\mathbf{d}} | \psi_a^{(0)} \rangle|^2 \left[\delta(E_b^{(0)} - E_a^{(0)} - \hbar\Omega) + \delta(E_b^{(0)} - E_a^{(0)} + \hbar\Omega) \right] \quad (9.85)$$

Le taux de transitions est proportionnel à l'intensité de l'onde incidente et au carré du module de l'élément de matrice de l'opérateur de dipôle électrique $\hat{\mathbf{d}}$.

Le premier terme dans (9.85) correspond à l'absorption car l'état final est d'énergie supérieure à l'état initial. Le second terme correspond à l'émission stimulée car l'atome perd une énergie $\hbar\Omega$ lors d'une transition depuis un niveau d'énergie $E_a^{(0)}$ vers un niveau d'une énergie $E_b^{(0)}$ plus basse, ce qui n'est possible que si l'atome est initialement dans un état excité.

Cette émission stimulée est à la base du fonctionnement du laser.

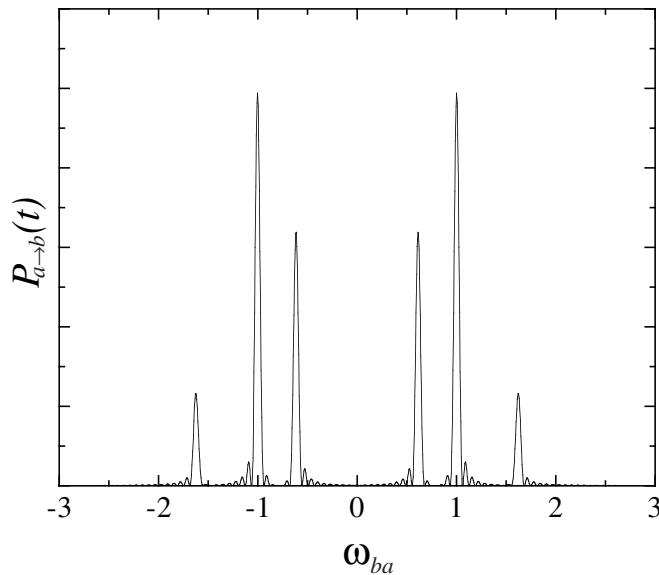


Fig. 9.4. Graphique de la probabilité (9.80) en fonction de la fréquence angulaire ω_{ba} au temps $t = 200$ pour un système de fréquences $\Omega_n = \pm 0.618, \pm 1, \pm 1.618$ et de potentiels perturbatifs correspondants $\langle \psi_b^{(0)} | \hat{v}_n | \psi_a^{(0)} \rangle = 0.4, 0.5, 0.25$.

Exercices

- 9.1. *Effet Stark.* A l'aide de la théorie des perturbations indépendantes du temps sur des niveaux dégénérés, calculer au premier ordre l'effet d'un champ électrique constant \mathcal{E} sur le niveau $n = 2$ de l'atome d'hydrogène. En choisissant l'axe z suivant la direction de ce champ, le hamiltonien s'écrit

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + e \mathcal{E} z = \hat{H}_0 + e \mathcal{E} r \cos \theta \quad (9.86)$$

où \hat{H}_0 est le hamiltonien de Coulomb. On donne les fonctions hydrogénoides suivantes:

$$\begin{aligned}\phi_{200} &= \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \exp(-r/2a_0) \\ \phi_{210} &= \frac{1}{2\sqrt{8\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp(-r/2a_0) \cos \theta \\ \phi_{21,\pm 1} &= \mp \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp(-r/2a_0) \sin \theta \exp(\pm i\phi)\end{aligned}$$

- 9.2. *Règle de sélection.* A l'aide de la théorie des perturbations dépendantes du temps et de la règle d'or de Fermi, déterminer quelles sont les transitions possibles entre états liés de l'atome d'hydrogène lors de l'absorption d'un photon $\hbar\omega$:

$$(nlm) + \hbar\omega \rightarrow (n'l'm') \quad (9.87)$$

Le hamiltonien d'un atome d'hydrogène dans un champ électromagnétique oscillant et polarisé linéairement dans la direction $\epsilon = (\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z)$ est

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + e \mathcal{E}_0 \epsilon \cdot \mathbf{r} \cos \omega t \quad (9.88)$$

On rappelle que le taux de transition entre deux états stationnaires de \hat{H}_0 sous une perturbation $\hat{V}(t) = \hat{v} \exp(-i\omega t) + \hat{v}^\dagger \exp(i\omega t)$ est donnée par la règle d'or de Fermi comme:

$$W_{N \rightarrow N'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_{N'} | \hat{v} | \phi_N \rangle|^2 \delta(E_{N'}^{(0)} - E_N^{(0)} - \hbar\omega) \quad (9.89)$$

dans le cas de l'absorption d'un photon $\hbar\omega$. La transition $N \rightarrow N'$ est possible si l'élément correspondant de la matrice \hat{v} est non nul. La règle de sélection est la règle qui détermine les nombres quantiques N' possibles en fonction de N . Exprimer $(\epsilon \cdot \mathbf{r})/r$ en fonction des harmoniques sphériques $Y_{l,m}$ avec $m = 0, \pm 1$ et utiliser la relation de composition des harmoniques sphériques

$$\begin{aligned}Y_{l_1 m_1}(\theta, \phi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \phi) &= \sum_{L=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} \sum_{M=-L}^{+L} \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2L+1)}} \\ &\times \langle l_1, 0; l_2, 0 | L, 0 \rangle \langle l_1, m_1; l_2, m_2 | L, M \rangle Y_{L,M}(\theta, \phi)\end{aligned} \quad (9.90)$$

en termes des coefficients de Clebsch-Gordan.

Chapitre 10

SYSTEMES DE PLUSIEURS PARTICULES DISCERNABLES

Jusqu'au chapitre précédent, nous nous sommes attachés essentiellement à des systèmes composés d'une seule particule se déplaçant dans un potentiel. Dans la nature, la vaste majorité des systèmes intéressants sont composés de plusieurs particules en interaction mutuelle. Ces particules peuvent être identiques comme tous les électrons dans un atome. Nous traiterons de tels systèmes plus loin dans le cours. Dans le présent chapitre, nous étudierons des systèmes de particules non-identiques dont la masse ou la charge électrique diffèrent de sorte que l'on puisse les distinguer. On parlera donc de particules discernables. De plus, nous supposerons que ces particules n'ont pas de moment cinétique intrinsèque, c'est-à-dire qu'elles n'ont pas de spin (voir plus loin). Après avoir défini ces systèmes de plusieurs particules discernables, nous en étudierons les grandes propriétés de symétries dont nous déduirons en particulier la loi de conservation de l'impulsion totale et la notion de séparation du mouvement du centre de masse. Nous ajouterons également le traitement de l'interaction avec un champ électromagnétique.

10.1 L'espace des états du système total

Nous supposerons que le système total contient N particules discernables, non-relativistes et sans spin. L'espace des états de ce système se définit comme le *produit direct* des espaces des états \mathcal{E}_a de chaque particule $a = 1, 2, \dots, N$:

$$\mathcal{E}_{\text{tot}} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2 \otimes \dots \otimes \mathcal{E}_N \quad (10.1)$$

ce qui signifie qu'un état quantique du système total est décrit comme une certaine combinaison linéaire d'états définis comme les produits directs d'états pour une seule particule:

$$|\Psi_{\text{tot}}\rangle = \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_N} a_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_N} |\lambda_1\rangle \otimes |\lambda_2\rangle \otimes \dots \otimes |\lambda_N\rangle \in \mathcal{E}_{\text{tot}} \quad (10.2)$$

où $|\lambda_a\rangle \in \mathcal{E}_a$ et $a_{\lambda_1\lambda_2\dots\lambda_N} \in \mathbb{C}$. La sommation peut être discrète ou continue. Cet espace d'états est muni du *produit scalaire*

$$\langle \Phi_{\text{tot}} | \Psi_{\text{tot}} \rangle = \sum_{\lambda'_1 \lambda'_2 \dots \lambda'_N} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_N} b_{\lambda'_1 \lambda'_2 \dots \lambda'_N}^* a_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_N} \langle \lambda'_1 | \lambda_1 \rangle \langle \lambda'_2 | \lambda_2 \rangle \dots \langle \lambda'_N | \lambda_N \rangle \in \mathbb{C} \quad (10.3)$$

où le produit entre les facteurs est ici défini comme le produit ordinaire sur \mathbb{C} .

Une observable du système total sera représentée par un opérateur linéaire hermitien sur l'espace des états \mathcal{E}_{tot} . De tels opérateurs se construisent à partir des opérateurs à une seule particule. Si \hat{A}_a désigne un opérateur agissant sur l'espace \mathcal{E}_a de la $a^{\text{ième}}$ particule, un opérateur du système total peut être de la forme:

$$\hat{A}_{\text{tot}} = \hat{A}_1 \otimes \hat{A}_2 \otimes \dots \otimes \hat{A}_N \quad (10.4)$$

ou bien une combinaison linéaire de tels opérateurs. Très souvent nous avons affaire à un opérateur du système total qui représente une observable à une seule particule. Dans ce cas, nous aurions

$$\hat{A}_{\text{tot}} = \hat{I} \otimes \hat{I} \otimes \dots \otimes \hat{I} \otimes \hat{A}_a \otimes \hat{I} \otimes \dots \otimes \hat{I} \quad (10.5)$$

pour une observable de la $a^{\text{ième}}$ particule. Ici nous avons pris le produit direct entre l'opérateur \hat{A}_a agissant sur \mathcal{E}_a et les opérateurs identités \hat{I} agissant sur tous les autres espaces d'états à une particule \mathcal{E}_b pour $b \neq a$. Nous obtenons de la sorte un opérateur \hat{A}_{tot} agissant sur \mathcal{E}_{tot} mais ne représentant une propriété que de la $a^{\text{ième}}$ particule. Dans la suite, nous laisserons tomber cette notation très lourde et nous écrirons plus légèrement $\hat{A}_{\text{tot}} = \hat{A}_a$ à la place de (10.5).

10.2 Les observables fondamentales d'un système de particules discernables

Tout d'abord les N particules du système ont des propriétés intrinsèques qui ne changent pas au cours de l'évolution temporelle comme leur masse $\{m_a\}_{a=1}^N$ et leur charge électrique $\{q_a\}_{a=1}^N$. Par ailleurs, les particules sont des entités physiques à caractère ponctuel dont on peut déterminer les positions avec une précision que l'on peut supposer arbitrairement grande. Dans l'espace physique tridimensionnel ces positions ont trois composantes cartésiennes et trois opérateurs hermitiens correspondant à ces trois observables

$$\hat{\mathbf{r}}_a = \hat{x}_a \mathbf{e}_x + \hat{y}_a \mathbf{e}_y + \hat{z}_a \mathbf{e}_z = \hat{\mathbf{r}}_a^\dagger \quad (a = 1, 2, \dots, N) \quad (10.6)$$

où \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y et \mathbf{e}_z sont trois vecteurs orthonormés de l'espace physique tridimensionnel. Les trois composantes de la position d'une particule commutent entre elles car on peut mesurer simultanément les trois projections du vecteur de position dans trois directions linéairement indépendantes. De plus, il est possible de

mesurer simultanément les positions de deux particules différentes de sorte que les opérateurs de position de particules différentes commutent

$$[\hat{r}_{a\alpha}, \hat{r}_{b\beta}] = 0 \quad \text{pour } a, b = 1, 2, \dots, N \quad \text{et} \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad (10.7)$$

Au-delà de sa position, chaque particule est aussi douée d'une impulsion ou quantité de mouvement (ou moment linéaire). Cette autre observable fondamentale est également un vecteur tridimensionnel d'opérateurs hermitiens

$$\hat{\mathbf{p}}_a = \hat{p}_{ax} \mathbf{e}_x + \hat{p}_{ay} \mathbf{e}_y + \hat{p}_{az} \mathbf{e}_z = \hat{\mathbf{p}}_a^\dagger \quad (a = 1, 2, \dots, N) \quad (10.8)$$

Chaque composante de chaque particule se mesure indépendamment les unes des autres de sorte que

$$[\hat{p}_{a\alpha}, \hat{p}_{b\beta}] = 0 \quad \text{pour } a, b = 1, 2, \dots, N \quad \text{et} \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad (10.9)$$

Cependant les impulsions ne sont pas indépendantes des positions car nous savons que le commutateur entre une composante de la position et son impulsion correspondante est non-nul et vaut $i\hbar$

$$[\hat{r}_{a\alpha}, \hat{p}_{b\beta}] = i\hbar \delta_{ab} \delta_{\alpha\beta} \hat{I} \quad \text{pour } a, b = 1, 2, \dots, N \quad \text{et} \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad (10.10)$$

L'ensemble des opérateurs hermitiens de position et d'impulsion

$$\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N, \hat{\mathbf{p}}_1, \hat{\mathbf{p}}_2, \dots, \hat{\mathbf{p}}_N \quad (10.11)$$

obéissant aux commutateurs (10.7), (10.9) et (10.10) sont les observables fondamentales qui engendrent l'algèbre de tous les opérateurs possibles de notre système de N particules discernables.

10.3 L'algèbre engendrée par les observables fondamentales

En multipliant les observables fondamentales (10.11) entre elles et avec des nombres réels ou complexes et en les additionnant, nous engendrons l'algèbre de tous les opérateurs possibles de notre système. Parmi ces opérateurs nous trouvons les observables comme l'énergie totale non-relativiste formée de l'énergie cinétique des N particules et d'un potentiel d'interaction entre les particules

$$\hat{H}_{\text{tot}} \equiv \sum_{a=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m_a} + V(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N, t) = \hat{H}_{\text{tot}}^\dagger \quad (10.12)$$

ou le *centre de masse*

$$\hat{\mathbf{R}}_{\text{cm}} \equiv \frac{\sum_{a=1}^N m_a \hat{\mathbf{r}}_a}{\sum_{a=1}^N m_a} = \hat{\mathbf{R}}_{\text{cm}}^\dagger \quad (10.13)$$

ou l'*impulsion totale*

$$\hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}} \equiv \sum_{a=1}^N \hat{\mathbf{p}}_a = \hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}}^\dagger \quad (10.14)$$

ou le *moment cinétique orbital total*

$$\hat{\mathbf{L}}_{\text{tot}} \equiv \sum_{a=1}^N \hat{\mathbf{r}}_a \times \hat{\mathbf{p}}_a = \hat{\mathbf{L}}_{\text{tot}}^\dagger \quad (10.15)$$

ou encore des observables décrivant les propriétés électrodynamiques de notre système comme la *densité de charge électrique*

$$\hat{\rho}_e(\mathbf{r}) \equiv \sum_{a=1}^N q_a \delta(\hat{\mathbf{r}}_a - \mathbf{r}) = \hat{\rho}_e(\mathbf{r})^\dagger \quad (10.16)$$

ou le *courant de charge électrique*

$$\hat{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}) \equiv \sum_{a=1}^N \frac{q_a}{2} [\hat{\mathbf{v}}_a \delta(\hat{\mathbf{r}}_a - \mathbf{r}) + \delta(\hat{\mathbf{r}}_a - \mathbf{r}) \hat{\mathbf{v}}_a] = \hat{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r})^\dagger \quad (10.17)$$

avec la vitesse

$$\hat{\mathbf{v}}_a = \frac{\hat{\mathbf{p}}_a}{m_a} \quad (10.18)$$

Les deux observables (10.16) et (10.17) sont des densités qui dépendent de la position \mathbf{r} comme d'un paramètre et elles sont définies à l'aide de distributions delta de Dirac comme nous l'avons déjà rencontré au chapitre 2. Comme le courant (10.17) doit se définir comme un opérateur hermitien et comme la vitesse (10.18) ne commute pas avec la position il est nécessaire d'ajouter deux termes où position et vitesse apparaissent de manière commutée et de diviser par deux. Cette définition est naturelle car la valeur attendue de la densité (10.17) de courant électrique s'exprime en termes de la densité du courant probabilité comme les équations (8.181) et (8.182) le montrent.

On peut également définir des opérateurs d'énergies associées séparément à chaque particule qui se déplacerait dans le même potentiel $v(\mathbf{r})$ indépendamment des autres particules dans le cas hypothétique où l'on négligerait le potentiel d'interaction entre les particules:

$$\hat{h}_a \equiv \frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m_a} + v(\hat{\mathbf{r}}_a) = \hat{h}_a^\dagger \quad (a = 1, 2, \dots, N) \quad (10.19)$$

Nous notons que tous les opérateurs de (10.12) à (10.19) sont hermitiens de sorte qu'ils définissent bien des observables.

10.4 Construction de bases de l'espace des états

Pour construire une base dans l'espace des états, il faut identifier un ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC). Il existe plusieurs ECOC possibles:

ECOC No.1. On peut considérer l'ensemble des $3N$ observables de position:

$$\{\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N\} \quad (10.20)$$

qui commutent entre elles d'après (10.7). Par conséquent, elles sont simultanément mesurables. La mesure de toutes ces positions placera l'état quantique du système dans un état propre commun à toutes ces positions:

$$|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\rangle = |\mathbf{r}_1\rangle \otimes |\mathbf{r}_2\rangle \otimes \dots \otimes |\mathbf{r}_N\rangle \quad (10.21)$$

qui est un état où la 1^{ière} particule est en \mathbf{r}_1 , la 2^{ème} en \mathbf{r}_2, \dots , la N ^{ième} en \mathbf{r}_N :

$$\hat{\mathbf{r}}_a |\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\rangle = \mathbf{r}_a |\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\rangle \quad (10.22)$$

Dans cet état, la connaissance de notre système est complète de sorte que (10.20) est bien un ensemble complet d'observables qui commutent. Comme les observables de position sont associées à des opérateurs hermitiens, les états propres (10.21) forment une base orthonormée et complète de l'espace \mathcal{E}_{tot} des états du système total:

$$\langle \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_N | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rangle = \delta(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}_1) \dots \delta(\mathbf{r}'_N - \mathbf{r}_N) \quad (10.23)$$

$$\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N |\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\rangle \langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N| = \hat{I} \quad (10.24)$$

Cette base continue définit la représentation de position où la fonction d'onde est donnée par

$$\langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \Psi \rangle \equiv \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) \quad (10.25)$$

Cette fonction d'onde est supposée de carré sommable et normalisée à l'unité de sorte qu'elle appartient à un espace de Hilbert qui est le produit direct des espaces de Hilbert de chaque particule:

$$\Psi \in \mathcal{H}_{\text{tot}} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N \quad (10.26)$$

ECOC No.2. Une autre possibilité est de considérer les $3N$ observables d'impulsion

$$\{\hat{\mathbf{p}}_1, \hat{\mathbf{p}}_2, \dots, \hat{\mathbf{p}}_N\} \quad (10.27)$$

qui commutent d'après (10.9) et dont les états propres communs

$$|\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N\rangle = |\mathbf{p}_1\rangle \otimes |\mathbf{p}_2\rangle \otimes \dots \otimes |\mathbf{p}_N\rangle \quad (10.28)$$

forment également une base orthonormée et complète de \mathcal{E}_{tot} . Cette base continue définit la représentation d'impulsion où les fonctions d'onde sont définies par

$$\langle \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N | \Psi \rangle \equiv \tilde{\Psi}(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \quad (10.29)$$

La base (10.28) est reliée à la précédente d'après

$$\langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N \rangle = \langle \mathbf{r}_1 | \mathbf{p}_1 \rangle \dots \langle \mathbf{r}_N | \mathbf{p}_N \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3N}{2}}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sum_{a=1}^N \mathbf{p}_a \cdot \mathbf{r}_a\right) \quad (10.30)$$

qui sont des ondes planes du système de N particules. Par conséquent, les fonctions d'onde en représentation d'impulsion sont reliées à celles en représentation de position par une transformée de Fourier multiple sur toutes les variables:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \int d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \tilde{\Psi}(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \frac{e^{\frac{i}{\hbar} \sum_{a=1}^N \mathbf{p}_a \cdot \mathbf{r}_a}}{(2\pi\hbar)^{\frac{3N}{2}}} \quad (10.31)$$

et inversément.

ECOC No.3. En plus des représentations de position et d'impulsion, on peut considérer des représentations mixtes dans lesquelles on prendrait les observables de position pour les M premières particules et celles d'impulsion pour les autres:

$$\{\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \dots, \hat{\mathbf{r}}_M, \hat{\mathbf{p}}_{M+1}, \dots, \hat{\mathbf{p}}_{N-1}, \hat{\mathbf{p}}_N\} \quad (10.32)$$

Ces opérateurs commutent entre eux d'après (10.7), (10.9) et (10.10) et leur mesure détermine univoquement l'état du système total comme étant de la forme

$$|\mathbf{r}_1\rangle \otimes |\mathbf{r}_2\rangle \otimes \dots \otimes |\mathbf{r}_M\rangle \otimes |\mathbf{p}_{M+1}\rangle \otimes \dots \otimes |\mathbf{p}_{N-1}\rangle \otimes |\mathbf{p}_N\rangle \quad (10.33)$$

La fonction d'onde de cette représentation mixte s'obtient en prenant la transformée de Fourier de (10.25) sur les $N - M$ dernières variables de position.

ECOC No.4. Une représentation en base discrète est possible si nous considérons l'ECOC formé par les opérateurs hamiltoniens à une particule donnés par (10.19) pour autant que le potentiel $v(\mathbf{r})$ soit liant à toute énergie

$$\{\hat{h}_1, \hat{h}_2, \dots, \hat{h}_N\} \quad (10.34)$$

Nous notons par $|n_a\rangle$ un état propre de \hat{h}_a de valeur propre ϵ_{n_a} :

$$\hat{h}_a |n_a\rangle = \epsilon_{n_a} |n_a\rangle \quad (10.35)$$

où n_a est un entier ou une collection d'entiers qui servent d'indices pour l'état propre $|n_a\rangle$. Ces états propres forment une base discrète de l'espace des états \mathcal{E}_a de la $a^{\text{ième}}$ particule. Nous supposons que cette base discrète est orthonormée et complète:

$$\langle n'_a | n_a \rangle = \delta_{n'_a n_a} \quad (10.36)$$

$$\sum_{n_a} |n_a\rangle \langle n_a| = \hat{I} \quad (10.37)$$

En représentation de position, ces états propres sont représentés par les fonctions d'onde

$$\varphi_{n_a}(\mathbf{r}_a) \equiv \langle \mathbf{r}_a | n_a \rangle \in \mathcal{H}_a \quad (10.38)$$

qui forment une base orthonormée et complète de l'espace de Hilbert \mathcal{H}_a à une particule.

Comme l'espace des états du système total est le produit direct des espaces des états de chaque particule, une base peut se définir avec les états propres communs aux observables de l'ECOC (10.34)

$$|n_1, n_2, \dots, n_N\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_N\rangle \quad (10.39)$$

Ces états propres forment une base discrète orthonormée et complète de \mathcal{E}_{tot} :

$$\langle n'_1, \dots, n'_N | n_1, \dots, n_N \rangle = \delta_{n'_1 n_1} \dots \delta_{n'_N n_N} \quad (10.40)$$

$$\sum_{n_1, \dots, n_N} |n_1, \dots, n_N\rangle \langle n_1, \dots, n_N| = \hat{I} \quad (10.41)$$

Un état de \mathcal{E}_{tot} se développe dans cette base selon

$$|\Psi\rangle = \sum_{n_1, \dots, n_N} c_{n_1 \dots n_N} |n_1, \dots, n_N\rangle \quad (10.42)$$

avec

$$c_{n_1 \dots n_N} = \langle n_1, \dots, n_N | \Psi \rangle \quad (10.43)$$

En représentation de position, la décomposition (10.42) s'écrit

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{n_1, \dots, n_N} c_{n_1 \dots n_N} \varphi_{n_1}(\mathbf{r}_1) \dots \varphi_{n_N}(\mathbf{r}_N) \quad (10.44)$$

tandis que (10.43) devient

$$c_{n_1 \dots n_N} = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \varphi_{n_1}^*(\mathbf{r}_1) \dots \varphi_{n_N}^*(\mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (10.45)$$

10.5 Evolution temporelle et équation de Schrödinger

D'après le 3^{ème} postulat, l'évolution temporelle est réglée par l'opérateur hamiltonien d'énergie du système total qui est ici l'ensemble des N particules de masses $\{m_a\}$, de charges électriques $\{q_a\}$ et de spins nuls. Dans l'approximation non-relativiste, l'opérateur hamiltonien est donné par la somme des énergies cinétiques $\frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m_a}$ de chaque particule plus l'énergie potentielle V d'interaction entre toutes les particules et, éventuellement, d'interaction de chaque particule avec un potentiel extérieur dépendant ou indépendant du temps. Cet hamiltonien est donné par l'éq. (10.12) de sorte que l'équation de Schrödinger du système prend la forme suivante:

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\Psi\rangle = \hat{H}_{\text{tot}}|\Psi\rangle = \left[\sum_{a=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m_a} + V(\hat{\mathbf{r}}_1, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N, t) \right] |\Psi\rangle \quad (10.46)$$

Dans la représentation de position définie par l'ECOC No.1, les états $|\Psi\rangle$ sont représentés par des fonctions d'onde (10.25) définies sur tout l'espace des configurations \mathbb{R}^{3N} . L'équation de Schrödinger (10.46) devient

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \left(- \sum_{a=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_a^2}{2m_a} \right) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)$$

(10.47)

où l'on a introduit les notations

$$\nabla_a = \mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x_a} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y_a} + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z_a} \quad (10.48)$$

et

$$\nabla_a^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_a^2} \quad (10.49)$$

Il s'agit d'une équation linéaire aux dérivées partielles du premier ordre en le temps et du deuxième ordre en les composantes des positions des particules.

On notera que l'équation de Schrödinger (10.47) du système de N particules est locale sur tout l'espace des configurations \mathbb{R}^{3N} tout entier. L'équation de Schrödinger (10.47) possède aussi la propriété de conserver la probabilité définie sur tout l'espace des configurations \mathbb{R}^{3N} par la densité de probabilité

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2$$

(10.50)

de trouver la 1^{ière} particule en \mathbf{r}_1 , la 2^{ème} en \mathbf{r}_2, \dots , la N ^{ème} en \mathbf{r}_N , au temps t . Un courant de probabilité est associé à chaque particule d'après

$$\mathbf{J}_a(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \frac{\hbar}{2m_a i} (\Psi^* \nabla_a \Psi - \Psi \nabla_a \Psi^*)$$

(10.51)

Le rapport \mathbf{J}_a/\mathcal{P} est la vitesse du courant de probabilité pour la $a^{\text{ième}}$ particule. Nous observons que cette vitesse dépend non seulement de la position \mathbf{r}_a de la particule en question, mais aussi des positions des autres particules. Cette propriété est à l'origine de ce que l'on appelle la non-localité (ou non-séparabilité entre les particules du système) de la mécanique quantique.

La conservation de la probabilité sur tout l'espace des configurations s'exprime par l'équation de continuité

$$\boxed{\partial_t \mathcal{P} + \sum_{a=1}^N \nabla_a \cdot \mathbf{J}_a = 0} \quad (10.52)$$

Si l'on introduit le vecteur de courant de probabilité sur \mathbb{R}^{3N} d'après

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \mathbf{J}_1 \\ \mathbf{J}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{J}_N \end{pmatrix} \quad (10.53)$$

L'éq. (10.52) se réécrit comme

$$\partial_t \mathcal{P} + \operatorname{div}_{\mathbb{R}^{3N}} \mathbf{J} = 0 \quad (10.54)$$

en termes de la divergence sur tout l'espace des configurations.

Ces résultats nous montrent que la mécanique quantique n'est pas une théorie de champs contrairement à l'électromagnétisme ou à l'hydrodynamique de la physique macroscopique. Dans une théorie de champs, les grandeurs physiques appelées les champs dépendent de la position $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3$ définie dans l'espace physique tridimensionnel. Par contre, ici nous observons que la fonction d'onde d'un système de N particules dépend de toutes les positions $\{\mathbf{r}_a\}_{a=1}^N \in \mathbb{R}^{3N}$ qui définissent l'espace des configurations de dimension $3N$ et non pas l'espace physique tridimensionnel de dimension 3. La dimension $3N$ est égale au nombre de degrés de liberté du système.

Remarque: Il est instructif de comparer la densité et le courant de probabilité avec les valeurs attendues de la densité et du courant de charge électrique. En effet, ces derniers sont définis sur l'espace physique tridimensionnel car ils entrent dans les équations de Maxwell qui règlent l'évolution du champ électromagnétique. D'après l'éq. (10.16) pour la densité de charge électrique on déduit sa valeur attendue qui est donnée par

$$\langle \hat{\rho}_e(\mathbf{r}) \rangle_t = \sum_{a=1}^N q_a \int \mathcal{P}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_a = \mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N, t) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{a-1} d\mathbf{r}_{a+1} \dots d\mathbf{r}_N \quad (10.55)$$

si $\langle \Psi_t | \Psi_t \rangle = 1$. De même, d'après (10.18), la valeur attendue du courant de charge est donnée par

$$\langle \hat{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}) \rangle_t = \sum_{a=1}^N q_a \int \mathbf{J}_a(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_a = \mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N, t) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{a-1} d\mathbf{r}_{a+1} \dots d\mathbf{r}_N \quad (10.56)$$

La loi de conservation (10.52) de la probabilité implique la conservation de la charge électrique

$$\partial_t \langle \hat{\rho}_e(\mathbf{r}) \rangle_t + \nabla \cdot \langle \hat{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}) \rangle_t = 0 \quad (10.57)$$

Cependant on notera que la loi de conservation (10.52) de la probabilité est beaucoup plus générale car elle s'applique également à des particules électriquement neutres comme des molécules, des atomes ou des neutrons.

10.6 Translations spatiales et impulsion totale

En mécanique quantique, les transformations spatiales d'un état quantique s'expriment en termes de l'opérateur d'impulsion totale du système.

Pour montrer ce résultat fondamental, il nous faut définir le groupe des translations spatiales de l'espace physique tridimensionnel \mathbb{R}^3 . Une translation spatiale $g_{\mathbf{a}}$ de vecteur $\mathbf{a} \in \mathbb{R}^3$ déplace tous les points $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3$ d'après

$$\mathbf{r} \xrightarrow{g_{\mathbf{a}}} \mathbf{r} + \mathbf{a} \quad (10.58)$$

L'ensemble des translations spatiales forment un groupe continu \mathcal{G} muni d'une opération de composition qui possède les propriétés suivantes:

- (1) Si $g_{\mathbf{a}}$ et $g_{\mathbf{a}'} \in \mathcal{G}$, alors $g_{\mathbf{a}} \circ g_{\mathbf{a}'} = g_{\mathbf{a+a'}} \in \mathcal{G}$;
- (2) la composition est associative $g_{\mathbf{a}} \circ (g_{\mathbf{a}'} \circ g_{\mathbf{a}''}) = (g_{\mathbf{a}} \circ g_{\mathbf{a}'}) \circ g_{\mathbf{a}''}$;
- (3) il existe un élément identité $g_0 \in \mathcal{G}$ tel que $g_0 \circ g_{\mathbf{a}} = g_{\mathbf{a}} \circ g_0 = g_{\mathbf{a}}$;
- (4) pour tout élément $g_{\mathbf{a}} \in \mathcal{H}$, il existe un élément inverse $g_{\mathbf{a}}^{-1} = g_{-\mathbf{a}} \in \mathcal{G}$ tel que $g_{\mathbf{a}}^{-1} \circ g_{\mathbf{a}} = g_{\mathbf{a}} \circ g_{\mathbf{a}}^{-1} = g_0$.

Un groupe continu est appelé un *groupe de Lie*.

De plus, le groupe des translations spatiales est commutatif (abélien)

$$g_{\mathbf{a}} \circ g_{\mathbf{a}'} = g_{\mathbf{a}'} \circ g_{\mathbf{a}} = g_{\mathbf{a+a'}} \quad (10.59)$$

Les translations spatiales forment donc un groupe de Lie abélien à trois paramètres que sont les trois composantes du vecteur $\mathbf{a} = a_x \mathbf{e}_x + a_y \mathbf{e}_y + a_z \mathbf{e}_z$.

Remarque: Si les vecteurs de translation \mathbf{a} appartenaient à un réseau de Bravais, le groupe des translations spatiales serait discret et non continu.

Une question essentielle est de savoir comment une translation spatiale d'un vecteur \mathbf{a} modifie la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ d'un système de N particules. La figure 10.1 montre que si Ψ est un paquet d'onde centré autour du point $(\langle \mathbf{r}_1 \rangle, \dots, \langle \mathbf{r}_N \rangle)$ de l'espace des configurations, alors la fonction d'onde translatée Ψ' doit être centrée autour du point $(\langle \mathbf{r}_a \rangle + \mathbf{a}, \dots, \langle \mathbf{r}_N \rangle + \mathbf{a})$. En effet si

la position moyenne de la $j^{\text{ème}}$ particule vaut $\langle \mathbf{r}_j \rangle$ dans l'état Ψ , elle doit valoir $\langle \mathbf{r}_j \rangle + \mathbf{a}$ dans l'état translaté Ψ' . La translation spatiale agit sur la fonction d'onde Ψ par un opérateur de translation $\hat{T}_{\mathbf{a}}$ qui transforme Ψ en $\Psi' = \hat{T}_{\mathbf{a}}\Psi$. La question est de savoir quel est cet opérateur.

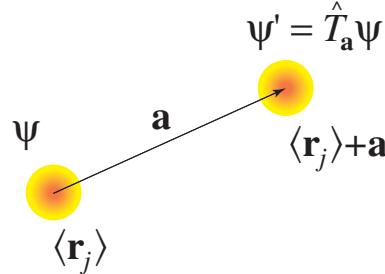


Fig. 10.1. Action d'une translation spatiale de vecteur \mathbf{a} sur un paquet d'onde Ψ .

Par un raisonnement géométrique basé sur la fig. 10.1, nous pouvons conclure que

$$\hat{T}_{\mathbf{a}}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{a}, \dots, \mathbf{r}_N - \mathbf{a}) \quad (10.60)$$

L'opérateur $\hat{T}_{\mathbf{a}}$ est linéaire. L'ensemble des opérateurs $\{\hat{T}_{\mathbf{a}}\}$ pour $\mathbf{a} \in \mathbb{R}^3$ forme un groupe de Lie pour lequel

$$\hat{T}_{\mathbf{a}} \hat{T}_{\mathbf{a}'} = \hat{T}_{\mathbf{a+a'}} \quad (10.61)$$

$$\hat{T}_0 = \hat{I} \quad (10.62)$$

$$\hat{T}_{\mathbf{a}}^{-1} = \hat{T}_{-\mathbf{a}} \quad (10.63)$$

Ces opérateurs sont unitaires car, en représentation de position, nous pouvons écrire

$$\begin{aligned} \langle \hat{T}_{\mathbf{a}}\Phi | \hat{T}_{\mathbf{a}}\Psi \rangle &= \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Phi^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{a}, \dots, \mathbf{r}_N - \mathbf{a}) \Psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{a}, \dots, \mathbf{r}_N - \mathbf{a}) \\ &= \int d\mathbf{r}'_1 \dots d\mathbf{r}'_N \Phi^*(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_N) \Psi(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_N) \\ &= \langle \Phi | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (10.64)$$

avec les changements de variables $\mathbf{r}'_j = \mathbf{r} - \mathbf{a}$, de sorte que

$$\hat{T}_{\mathbf{a}}^\dagger \hat{T}_{\mathbf{a}} = \hat{T}_{\mathbf{a}} \hat{T}_{\mathbf{a}}^\dagger = \hat{I} \quad (10.65)$$

où la deuxième égalité est une conséquence de la première et de (10.63) qui montre que

$$\hat{T}_{\mathbf{a}}^{-1} = \hat{T}_{\mathbf{a}}^\dagger \quad (10.66)$$

Nous pouvons développer la fonction d'onde translatée (10.60) en séries de Taylor du vecteur de translation \mathbf{a} :

$$\begin{aligned}\hat{T}_{\mathbf{a}}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) &= \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) - \mathbf{a} \cdot \sum_{a=1}^N \nabla_a \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \mathcal{O}(\mathbf{a}^2) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\mathbf{a} \cdot \sum_{a=1}^N \nabla_a \right)^n \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &= e^{-\mathbf{a} \cdot \sum_{a=1}^N \nabla_a} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\end{aligned}\quad (10.67)$$

En représentation de position, l'opérateur gradient ∇_a est proportionnel à l'opérateur d'impulsion de la $a^{\text{ième}}$ particule d'après

$$\hat{\mathbf{p}}_a = -i \hbar \nabla_a \quad (10.68)$$

Par conséquent, nous voyons apparaître l'opérateur d'impulsion totale du système

$$\hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}} = \sum_{a=1}^N \hat{\mathbf{p}}_a = -i \hbar \sum_{a=1}^N \nabla_a \quad (10.69)$$

dans l'opérateur de translation

$$\boxed{\hat{T}_{\mathbf{a}} = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{a} \cdot \hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}}}} \quad (10.70)$$

L'opérateur $\mathbf{a} \cdot \hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}}$ est hermitien en accord avec l'unitarité de l'opérateur de translations.

Le résultat (10.70) nous montre que translation spatiale et impulsion totale sont des concepts intimement liés en mécanique quantique. Les opérateurs des trois composantes de l'impulsion totale sont les trois générateurs du groupe de Lie des translations spatiales continues dans le sens où

$$\begin{aligned}\hat{P}_{\text{tot},x} &= i \hbar \frac{\partial}{\partial a_x} \hat{T}_{\mathbf{a}} \Big|_{\mathbf{a}=0} \\ \hat{P}_{\text{tot},y} &= i \hbar \frac{\partial}{\partial a_y} \hat{T}_{\mathbf{a}} \Big|_{\mathbf{a}=0} \\ \hat{P}_{\text{tot},z} &= i \hbar \frac{\partial}{\partial a_z} \hat{T}_{\mathbf{a}} \Big|_{\mathbf{a}=0}\end{aligned}\quad (10.71)$$

Ces générateurs commutent entre eux de sorte que le groupe de Lie des translations spatiales est abélien:

$$[\hat{P}_{\text{tot},\alpha}, \hat{P}_{\text{tot},\beta}] = 0 \quad \forall \alpha, \beta = x, y, z \quad (10.72)$$

En notation de Dirac, il existe des opérateurs de translations spatiales de la même forme (10.70) qui agissent sur les kets de Dirac d'après les règles

$$\hat{T}_{\mathbf{a}}|\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\rangle = |\mathbf{r}_1 + \mathbf{a}, \dots, \mathbf{r}_N + \mathbf{a}\rangle \quad (10.73)$$

$$\hat{T}_{\mathbf{a}}|\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{a} \cdot \sum_{a=1}^N \mathbf{p}^a} |\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\rangle \quad (10.74)$$

10.7 Symétrie translationnelle et conservation de l'impulsion totale

Dans la nature, de nombreux systèmes ont une symétrie sous les translations spatiales continues dans le sens où une expérience réalisée en un certain lieu donnera des résultats identiques à une autre expérience réalisée en translatant tout l'appareillage expérimental d'un vecteur $\mathbf{a} \in \mathbb{R}^3$.

Dans ces conditions, nous dirons que le système total est invariant sous le groupe des translations spatiales continues. Nous avons le résultat suivant:

Si le système est invariant sous un groupe de translations spatiales continues, alors son impulsion totale $\hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}}$ est conservée.

L'invariance sous des translations spatiales s'exprime par le diagramme commutatif suivant:

$$\begin{array}{ccc} |\Psi_{t_0}\rangle & \xrightarrow{\hat{U}(t,t_0)} & |\Psi_t\rangle = \hat{U}(t,t_0)|\Psi_{t_0}\rangle \\ \hat{T}_{\mathbf{a}} \downarrow & & \downarrow \hat{T}_{\mathbf{a}} \\ \hat{T}_{\mathbf{a}}|\Psi_{t_0}\rangle & \xrightarrow{\hat{U}(t,t_0)} & \hat{U}(t,t_0)\hat{T}_{\mathbf{a}}|\Psi_{t_0}\rangle = \hat{T}_{\mathbf{a}}\hat{U}(t,t_0)|\Psi_{t_0}\rangle \end{array} \quad (10.75)$$

où $\hat{U}(t,t_0)$ est donné par (8.234) et $\hat{T}_{\mathbf{a}}$ par (10.70). Ce diagramme signifie que, pour tout état quantique initial $|\Psi_{t_0}\rangle$, une évolution temporelle de t_0 à t suivie d'une translation spatiale de \mathbf{a} donne le même état quantique final qu'une translation spatiale de \mathbf{a} suivie de l'évolution temporelle de t_0 à t . L'invariance translationnelle du système implique donc que l'opérateur unitaire de translation commute avec l'opérateur unitaire d'évolution temporelle:

$$[\hat{T}_{\mathbf{a}}, \hat{U}(t, t_0)] = 0 \quad (10.76)$$

Si nous considérons une translation spatiale infinitésimale sur un intervalle de temps $\delta t = t - t_0$ infinitésimal également, l'éq. (10.76) devient

$$\left[\hat{I} - \frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}} \cdot \delta \mathbf{a} + \mathcal{O}(\delta \mathbf{a}^2), \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \hat{H}_{\text{tot}} \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) \right] = 0 \quad (10.77)$$

Si nous développons l'éq. (10.77), le premier terme qui ne s'annule pas identiquement est celui en $\delta\mathbf{a}\delta t$, ce qui donne la condition

$$[\hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}}, \hat{H}_{\text{tot}}] = 0 \quad (10.78)$$

c'est-à-dire que l'impulsion totale est une constante du mouvement. Etant donné que l'impulsion totale ne dépend pas explicitement du temps, sa valeur attendue est constante dans le temps

$$\frac{d}{dt} \langle \Psi_t | \hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}} | \Psi_t \rangle = 0 \quad (10.79)$$

autrement dit l'impulsion totale est conservée.

Une autre manière de démontrer ce résultat est d'exprimer l'invariance translationnelle directement au niveau de l'équation de Schrödinger et de dire que si l'équation de Schrödinger est valable pour l'état $|\Psi_t\rangle$, elle est aussi valable pour l'état translaté $\hat{T}_{\mathbf{a}}|\Psi_t\rangle$:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi_t\rangle = \hat{H}_{\text{tot}} |\Psi_t\rangle \quad (10.80)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{T}_{\mathbf{a}} |\Psi_t\rangle = \hat{H}_{\text{tot}} \hat{T}_{\mathbf{a}} |\Psi_t\rangle \quad (10.81)$$

En appliquant l'opérateur $\hat{T}_{\mathbf{a}}$ aux deux membres de (10.80) et en prenant la différence entre (10.80) et (10.81), nous obtenons la condition

$$[\hat{T}_{\mathbf{a}}, \hat{H}_{\text{tot}}] = 0 \quad (10.82)$$

d'où on déduit (10.78) en développant $\hat{T}_{\mathbf{a}}$ en série de Taylor de \mathbf{a} d'après (10.70).

On notera que la condition (10.78) suffit pour établir (10.82) car l'opérateur $\hat{T}_{\mathbf{a}}$ est une fonction de l'opérateur $\hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}}$ qui commute avec \hat{H}_{tot} et nous avons la propriété que $[f(\hat{A}), \hat{B}] = 0$ si $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$. De même, l'éq. (10.78) suffit à établir (10.76) car (10.78) implique (10.82) qui implique (10.76) pour la même raison. Ces résultats sont valables même si le hamiltonien total \hat{H}_{tot} dépend du temps auquel cas la condition (10.78) tient à tous les temps, ainsi que (10.79).

L'invariance translationnelle est assurée lorsque le potentiel ne dépend que des positions relatives entre les particules et nous avons la propriété:

Si l'énergie potentielle est de la forme

$$\hat{V} = \sum_{1 \leq a < b \leq N} v(\hat{\mathbf{r}}_a - \hat{\mathbf{r}}_b) \quad (10.83)$$

alors l'impulsion totale est conservée.

Démonstration. Pour savoir si l'impulsion totale est conservée, il faut calculer le commutateur (10.78) avec le hamiltonien total

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \sum_{a=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m_a} + V(\hat{\mathbf{r}}_1, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N) \quad (10.84)$$

L'énergie cinétique totale commute avec l'impulsion totale car les opérateurs d'impulsion de toutes les particules commutent entre eux

$$\left[\hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}}, \sum_{b=1}^N \frac{\mathbf{p}_b^2}{2m_b} \right] = \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \frac{1}{2m_b} [\hat{\mathbf{p}}_a, \hat{\mathbf{p}}_b^2] = 0 \quad (10.85)$$

La condition de commutation (10.78) est donc

$$\left[\hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}}, V(\hat{\mathbf{r}}_1, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N) \right] = 0 \quad (10.86)$$

En représentation de position, elle devient

$$\sum_{a=1}^N [\nabla_a, V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] = 0 \quad (10.87)$$

soit encore

$$\sum_{a=1}^N \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_a} = 0 \quad (10.88)$$

Cette condition est satisfaite pour un potentiel de la forme (10.83) car

$$\begin{aligned} \sum_{a=1}^N \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_a} &= \sum_{a=1}^N \sum_{1 \leq b < c \leq N} \frac{\partial v(\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_c)}{\partial \mathbf{r}_a} \\ &= \sum_{a=1}^N \sum_{1 \leq b < c \leq N} \nabla v(\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_c)(\delta_{ab} - \delta_{ac}) \\ &= \sum_{1 \leq a < c \leq N} \nabla v(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_c) - \sum_{1 \leq b < a \leq N} \nabla v(\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (10.89)$$

car on peut remplacer l'indice c par b dans la première somme et permutez les indices b et a dans la seconde. C.Q.F.D.

Nous avons également la propriété:

Si l'impulsion totale est une constante du mouvement, alors le potentiel $V(\hat{\mathbf{r}}_1, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N)$ ne dépend que des positions relatives entre les particules.

Démonstration. Si l'impulsion totale est une constante du mouvement, alors la condition (10.78) est satisfaite, ainsi que la condition équivalente (10.82). Comme l'énergie cinétique totale commute avec les opérateurs de translations spatiales d'après (10.85), nous avons la condition

$$\left[\hat{T}_{\mathbf{a}}, V(\hat{\mathbf{r}}_1, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N) \right] = 0 \quad (10.90)$$

qui se réécrit

$$\hat{T}_{\mathbf{a}}^\dagger V(\hat{\mathbf{r}}_1, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N) \hat{T}_{\mathbf{a}} = V(\hat{\mathbf{r}}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (10.91)$$

soit encore

$$V(\hat{\mathbf{r}}_1 + \mathbf{a}, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N + \mathbf{a}) = V(\hat{\mathbf{r}}_1, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N) \quad (10.92)$$

pour tout vecteur $\mathbf{a} \in \mathbb{R}^3$. On remarquera que la condition (10.92) implique l'éq. (10.88). La condition (10.92) implique que le potentiel ne dépend pas du vecteur $\mathbf{a} \in \mathbb{R}^3$. Cette indépendance du potentiel par rapport aux 3 composantes de \mathbf{a} signifie donc que le potentiel V n'est pas une fonction de $3N$ positions $(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N)$ mais seulement des $3N - 3$ positions relatives $(\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_N, \hat{\mathbf{r}}_2 - \hat{\mathbf{r}}_N, \dots, \hat{\mathbf{r}}_{N-1} - \hat{\mathbf{r}}_N)$, (ou de toute autre combinaison de $3N - 3$ positions relatives linéairement indépendantes). C.Q.F.D.

10.8 Séparation du centre de masse dans un système à deux particules

Soit un système à deux particules qui est invariant sous les translations spatiales continues. D'après les résultats de la section précédente son hamiltonien est de la forme

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} + V(\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2) \quad (10.93)$$

où les opérateurs de positions et d'impulsions obéissent aux relations de commutation suivantes

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{p}}_1] &= i\hbar & [\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{p}}_2] &= 0 \\ [\hat{\mathbf{r}}_2, \hat{\mathbf{p}}_1] &= 0 & [\hat{\mathbf{r}}_2, \hat{\mathbf{p}}_2] &= i\hbar \end{aligned} \quad (10.94)$$

L'idée de la séparation du centre de masse est d'introduire un nouveau jeu de variables de positions et d'impulsions tel que l'hamiltonien (10.93) devient une somme d'un hamiltonien décrivant le mouvement rectiligne uniforme du centre de masse et d'un autre hamiltonien décrivant le mouvement relatif de la particule No.1 vis-à-vis de la particule No.2. Ces nouvelles variables doivent contenir la position du centre de masse

$$\hat{\mathbf{R}} \equiv \frac{m_1 \hat{\mathbf{r}}_1 + m_2 \hat{\mathbf{r}}_2}{m_1 + m_2} = \hat{\mathbf{R}}_{cm} \quad (10.95)$$

ainsi que la position relative

$$\hat{\mathbf{r}} \equiv \hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2 \quad (10.96)$$

Des impulsions sont associées aux nouvelles positions (10.95) et (10.96) de sorte à satisfaire les relations de commutation:

$$[\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{P}}] = i\hbar \quad [\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{P}}] = 0 \quad (10.97)$$

$$[\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{p}}] = 0 \quad [\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}] = i\hbar \quad (10.98)$$

L'impulsion associée au centre de masse n'est rien d'autre que l'impulsion totale

$$\hat{\mathbf{P}} \equiv \hat{\mathbf{p}}_1 + \hat{\mathbf{p}}_2 = \hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}} \quad (10.99)$$

On vérifie sans peine que les deux relations de commutation (10.97) sont satisfaites. Par ailleurs, l'impulsion relative est une certaine combinaison linéaire des impulsions de chaque particule:

$$\hat{\mathbf{p}} \equiv c_1 \hat{\mathbf{p}}_1 + c_2 \hat{\mathbf{p}}_2 \quad (10.100)$$

Pour trouver les coefficients inconnus c_1 et c_2 , nous substituons dans les relations (10.98) et nous trouvons le système linéaire

$$\begin{cases} m_1 c_1 + m_2 c_2 = 0 \\ c_1 - c_2 = 1 \end{cases} \quad (10.101)$$

dont la solution est

$$c_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{et} \quad c_2 = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad (10.102)$$

de sorte que l'impulsion relative est donnée par

$$\hat{\mathbf{p}} \equiv \frac{m_2 \hat{\mathbf{p}}_1 - m_1 \hat{\mathbf{p}}_2}{m_1 + m_2} \quad (10.103)$$

Nous pouvons inverser les relations (10.99) et (10.103) pour exprimer les anciennes impulsions en fonction des nouvelles:

$$\hat{\mathbf{p}}_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \hat{\mathbf{P}} + \hat{\mathbf{p}} \quad (10.104)$$

$$\hat{\mathbf{p}}_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \hat{\mathbf{P}} - \hat{\mathbf{p}} \quad (10.105)$$

En remplaçant dans l'énergie cinétique totale du hamiltonien (10.93), nous trouvons

$$\begin{aligned} \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} &= \frac{1}{2m_1} \left(\frac{m_1}{M} \hat{\mathbf{P}} + \hat{\mathbf{p}} \right)^2 + \frac{1}{2m_2} \left(\frac{m_2}{M} \hat{\mathbf{P}} - \hat{\mathbf{p}} \right)^2 \\ &= \frac{m_1 + m_2}{2M^2} \hat{\mathbf{P}}^2 + \frac{1}{M} \hat{\mathbf{P}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - \frac{1}{M} \hat{\mathbf{P}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \hat{\mathbf{p}}^2 \\ &= \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} \end{aligned} \quad (10.106)$$

où l'on a introduit la masse totale

$$M \equiv m_1 + m_2 = M_{\text{tot}} \quad (10.107)$$

et la *masse réduite*

$$\frac{1}{\mu} \equiv \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad \text{ou} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (10.108)$$

Le hamiltonien total (10.93) s'écrit alors sous la forme

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \underbrace{\frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M}}_{\hat{H}_{\text{cm}}} + \underbrace{\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(\hat{\mathbf{r}})}_{\hat{H}_{\text{rel}}} \quad (10.109)$$

qui se sépare donc bien en l'hamiltonien du centre de masse qui est celui d'une particule libre de masse égale à la masse totale du système

$$\hat{H}_{\text{cm}} \equiv \frac{\hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}}^2}{2M_{\text{tot}}} \quad (10.110)$$

et le hamiltonien relatif

$$\hat{H}_{\text{rel}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(\hat{\mathbf{r}}) \quad (10.111)$$

qui est celui d'une particule fictive dont la masse serait réduite à μ d'après (10.108).

Cette réduction de la masse provient du fait que les particules No.1 et No.2 tournent en mouvement relatif autour du centre de masse. Si la particule No.2 est beaucoup plus lourde que la particule No.1, le centre de masse coïncide pratiquement avec la particule No.2 et la masse réduite reste approximativement égale à la masse de la particule légère No.1. C'est le cas pour l'atome d'hydrogène dans lequel le proton est environ deux mille fois plus lourd que l'électron de sorte que

$$\mu_{\text{ep}} \simeq m_e \left(1 - \frac{1}{2000} \right) \quad (10.112)$$

De même dans une molécule diatomique hétéronucléaire comme HI où $m_H \simeq 1m_u$ et $m_I \simeq 128m_u$, le centre de masse coïncide essentiellement avec le noyau de l'atome d'iode

$$\mu_{\text{HI}} \simeq m_H \frac{128}{129} \quad (10.113)$$

Par contre, pour une molécule diatomique homonucléaire comme H_2 ou $^{16}\text{O}_2$, le centre de masse se trouve à mi-distance entre les noyaux et la masse réduite est la moitié de la masse des atomes

$$\mu_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}}}{2} \quad \text{et} \quad \mu_{^{16}\text{O}_2} = \frac{m_{^{16}\text{O}}}{2} \quad (10.114)$$

De même pour le positonium qui est un état lié d'un électron avec un positon (c'est-à-dire un antiélectron), les deux particules ont la même masse et la masse réduite est la moitié de la masse de l'électron

$$\mu_{e^-e^+} = \frac{m_e}{2} \quad (10.115)$$

Les états propres du hamiltonien total (10.109) sont donnés par le produit direct des états propres de deux hamiltoniens (10.110) et (10.111). Les états propres du hamiltonien (10.110) du centre de masse sont des ondes planes d'impulsion totale \mathbf{P}_{tot}

$$\hat{H}_{\text{cm}}|\mathbf{P}_{\text{tot}}\rangle = E_{\text{cm}}|\mathbf{P}_{\text{tot}}\rangle \quad \text{avec} \quad E_{\text{cm}} = \frac{\mathbf{P}_{\text{tot}}^2}{2M_{\text{tot}}} \quad (10.116)$$

Par ailleurs, le spectre du hamiltonien relatif se compose en général d'un spectre discret de valeurs propres correspondant aux états liés

$$\hat{H}_{\text{rel}}|\epsilon, j\rangle = \epsilon|\epsilon, j\rangle \quad j = 1, \dots, g(\epsilon) \quad (10.117)$$

$g(\epsilon)$ étant la multiplicité de ϵ et, éventuellement, d'un spectre continu correspondant aux états non-liés atteint lors d'une ionisation ou d'une désintégration.

Les états propres du hamiltonien total sont donc

$$|\mathbf{P}_{\text{tot}}, \epsilon, j\rangle = |\mathbf{P}_{\text{tot}}\rangle \otimes |\epsilon, j\rangle \quad (10.118)$$

et les valeurs propres correspondantes sont

$$E = \frac{\mathbf{P}_{\text{tot}}^2}{2M_{\text{tot}}} + \epsilon \quad (10.119)$$

avec $\mathbf{P}_{\text{tot}} = P_{\text{tot},x}\mathbf{e}_x + P_{\text{tot},y}\mathbf{e}_y + P_{\text{tot},z}\mathbf{e}_z$.

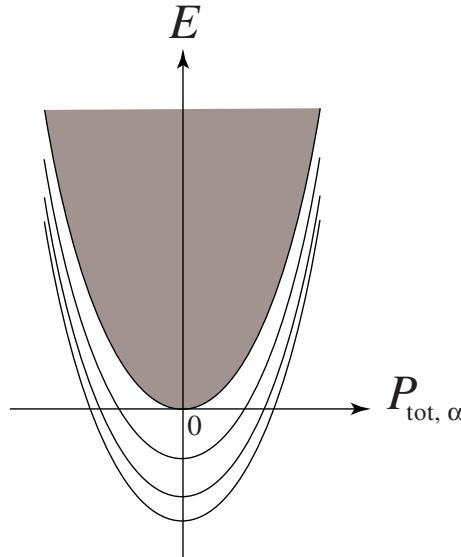


Fig. 10.2. Exemple de spectre d'énergie du hamiltonien total d'un système de deux particules. On a supposé dans cet exemple que le hamiltonien relatif possède trois états liés $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3 < 0$ et un spectre continu pour $\epsilon > 0$. L'axe horizontal désigne l'une des trois composantes $\alpha = x, y, z$ de l'impulsion totale.

Le spectre du système total est donc toujours continu à cause de la continuité du spectre du mouvement rectiligne uniforme du centre de masse. La figure 10.2 montre schématiquement un exemple d'un tel spectre. On notera que la possibilité que le centre de masse soit en mouvement rectiligne uniforme est à la base de l'effet de Doppler de déplacement des raies spectrales d'une molécule, d'un atome ou d'un noyau.

Si $|\Psi_t\rangle$ est un paquet d'ondes pour le mouvement du centre de masse. Le fait que le hamiltonien du centre de masse ne contient qu'un seul terme d'énergie cinétique implique que la position moyenne du centre de masse est en mouvement rectiligne uniforme:

$$\langle \Psi_t | \hat{\mathbf{R}}_{\text{cm}} | \Psi_t \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{\mathbf{R}}_{\text{cm}} | \Psi_0 \rangle + \frac{\langle \Psi_0 | \hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}} | \Psi_0 \rangle}{M_{\text{tot}}} t \quad (10.120)$$

et

$$\langle \Psi_t | \hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}} | \Psi_t \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}} | \Psi_0 \rangle \quad (10.121)$$

10.9 Séparation du centre de masse dans un système à N particules

Dans un système à N particules, plusieurs choix sont possibles pour définir les positions relatives et séparer le mouvement du mouvement de masse dans le hamiltonien total

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \sum_{a=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m_a} + \sum_{1 \leq a < b \leq N} v(\hat{\mathbf{r}}_a - \hat{\mathbf{r}}_b) \quad (10.122)$$

Nous considérons ici deux choix possibles.

10.9.1 Positions relatives vis-à-vis du centre de masse

Un premier choix est défini par

$$\begin{aligned} \hat{\boldsymbol{\rho}}_a &\equiv \hat{\mathbf{r}}_a - \hat{\mathbf{R}} & \hat{\boldsymbol{\pi}}_a &\equiv \hat{\mathbf{p}}_a - \frac{m_a}{m_N} \hat{\mathbf{p}}_N \\ \hat{\mathbf{R}} &\equiv \frac{\sum_{a=1}^N m_a \hat{\mathbf{r}}_a}{M} = \hat{\mathbf{R}}_{\text{cm}} & \hat{\mathbf{P}} &\equiv \sum_{a=1}^N \hat{\mathbf{p}}_a = \hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}} \end{aligned} \quad (10.123)$$

où $M = \sum_{a=1}^N m_a$ est la masse totale et $a = 1, 2, 3, \dots, N-1$. Ces nouvelles variables satisfont les relations de commutation canoniques

$$\begin{aligned} [\hat{\boldsymbol{\rho}}_a, \hat{\boldsymbol{\pi}}_b] &= i\hbar \delta_{ab} & [\hat{\boldsymbol{\rho}}_a, \hat{\mathbf{P}}] &= 0 \\ [\hat{\mathbf{R}}, \hat{\boldsymbol{\pi}}_b] &= 0 & [\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{P}}] &= i\hbar \end{aligned} \quad (10.124)$$

L'inversion des relations (10.123) donne

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathbf{r}}_a &= \hat{\mathbf{R}} + \hat{\boldsymbol{\rho}}_a & (a = 1, 2, \dots, N-1) \\
 \hat{\mathbf{r}}_N &= \hat{\mathbf{R}} - \frac{1}{m_N} \sum_{b=1}^{N-1} m_b \hat{\boldsymbol{\rho}}_b \\
 \hat{\mathbf{p}}_a &= \frac{m_a}{M} \hat{\mathbf{P}} - \frac{m_a}{M} \sum_{b=1}^{N-1} \hat{\boldsymbol{\pi}}_b + \hat{\boldsymbol{\pi}}_a & (a = 1, 2, \dots, N-1) \\
 \hat{\mathbf{p}}_N &= \frac{m_N}{N} \hat{\mathbf{P}} - \frac{m_N}{M} \sum_{b=1}^{N-1} \hat{\boldsymbol{\pi}}_b
 \end{aligned} \tag{10.125}$$

En remplaçant dans le hamiltonien total, on trouve

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \underbrace{\frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \sum_{a=1}^{N-1} \frac{\hat{\boldsymbol{\pi}}_a^2}{2m_a}}_{\hat{H}_{\text{cm}}} - \frac{1}{2M} \underbrace{\left(\sum_{b=1}^{N-1} \hat{\boldsymbol{\pi}}_b \right)^2}_{\hat{H}_{\text{rel}}} + V(\hat{\boldsymbol{\rho}}_1, \hat{\boldsymbol{\rho}}_2, \dots, \hat{\boldsymbol{\rho}}_{N-1}) \tag{10.126}$$

où V est une certaine fonction des positions relatives définies vis-à-vis du centre de masse. Le changement de variables réalise donc bien la séparation entre l'hamiltonien libre du centre de masse et le hamiltonien relatif du mouvement autour du centre de masse. Le spectre d'énergie est de même nature que décrit à la section 10.8.

10.9.2 Positions relatives vis-à-vis d'une particule de référence

Un deuxième choix possible consiste à considérer la N ^{ième} particule comme particule de référence pour définir les positions relatives

$$\begin{aligned}
 \hat{\boldsymbol{\rho}}_a &\equiv \hat{\mathbf{r}}_a - \hat{\mathbf{r}}_N & \hat{\boldsymbol{\pi}}_a &\equiv \hat{\mathbf{p}}_a - \frac{m_a}{M} \sum_{b=1}^N \hat{\mathbf{p}}_b \\
 \hat{\mathbf{R}} &\equiv \frac{\sum_{a=1}^N m_a \hat{\mathbf{r}}_a}{M} = \hat{\mathbf{R}}_{\text{cm}} & \hat{\mathbf{P}} &\equiv \sum_{a=1}^N \hat{\mathbf{p}}_a = \hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}}
 \end{aligned} \tag{10.127}$$

(avec $a = 1, 2, \dots, N - 1$) qui satisfont aux relations de commutation canoniques (10.124). L'inversion des relations (10.127) donne

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{r}}_a &= \hat{\mathbf{R}} - \frac{1}{M} \sum_{b=1}^{N-1} m_b \hat{\boldsymbol{\rho}}_b + \hat{\boldsymbol{\rho}}_a & (a = 1, 2, \dots, N - 1) \\ \hat{\mathbf{r}}_N &= \hat{\mathbf{R}} - \frac{1}{M} \sum_{b=1}^{N-1} m_b \hat{\boldsymbol{\rho}}_b \\ \hat{\mathbf{p}}_a &= \frac{m_a}{M} \hat{\mathbf{P}} + \hat{\boldsymbol{\pi}}_a & (a = 1, 2, \dots, N - 1) \\ \hat{\mathbf{p}}_N &= \frac{m_N}{N} \hat{\mathbf{P}} - \sum_{b=1}^{N-1} \hat{\boldsymbol{\pi}}_b & (10.128)\end{aligned}$$

En remplaçant dans le hamiltonien total, on trouve

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \underbrace{\frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M}}_{\hat{H}_{\text{cm}}} + \underbrace{\sum_{a=1}^{N-1} \frac{\hat{\boldsymbol{\pi}}_a^2}{2m_a} + \frac{1}{2m_N} \left(\sum_{b=1}^{N-1} \hat{\boldsymbol{\pi}}_b \right)^2}_{\hat{H}_{\text{rel}}} + V(\hat{\boldsymbol{\rho}}_1, \hat{\boldsymbol{\rho}}_2, \dots, \hat{\boldsymbol{\rho}}_{N-1}) \quad (10.129)$$

Pour les deux choix ci-dessus, nous avons la séparation du hamiltonien total en deux parties indépendantes l'une de l'autre

$$[\hat{H}_{\text{tot}}, \hat{H}_{\text{cm}}] = [\hat{H}_{\text{cm}}, \hat{H}_{\text{rel}}] = 0 \quad (10.130)$$

Les fonctions propres du système total peuvent se factoriser en une onde plane pour le mouvement du centre de masse et une fonction propre du hamiltonien relatif:

$$\Psi(\hat{\mathbf{r}}_1, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N) = \frac{e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{P}_{\text{tot}} \cdot \mathbf{R}_{\text{cm}}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \Phi_\epsilon(\boldsymbol{\rho}_1, \dots, \boldsymbol{\rho}_{N-1}) \quad (10.131)$$

et la valeur propre de \hat{H}_{tot} correspondante est

$$E = \frac{\mathbf{P}_{\text{tot}}^2}{2M_{\text{tot}}} + \epsilon \quad (10.132)$$

où

$$\hat{H}_{\text{rel}} \Phi_\epsilon = \epsilon \Phi_\epsilon \quad (10.133)$$

Le spectre d'énergie a la même structure que présenté à la fig. 10.2.

10.10 Invariance galiléenne

En mécanique non-relativiste, il existe une symétrie fondamentale appelée l'invariance galiléenne et qui consiste en l'invariance des lois du mouvement d'un système isolé sous un changement de référentiel inertiel. Autrement dit, les lois du mouvement doivent rester inchangées lorsque l'on change d'un référentiel inertiel à un autre qui se déplace à une vitesse uniforme \mathbf{v} par rapport au premier.

10.10.1 Transformation galiléenne

Une transformation galiléenne passive est une transformation qui transforme un état du système en un autre état tel qu'il serait vu dans le référentiel se déplaçant à la vitesse \mathbf{v} par rapport au premier. On peut aussi considérer une transformation galiléenne active qui transforme un état $|\Psi\rangle$ en un nouvel état $|\Psi'\rangle$ dont toutes les positions se déplacent à la vitesse \mathbf{v} par rapport au premier. La transformation galiléenne active est l'inverse de la transformation galiléenne passive.

La transformation galiléenne active est donnée par un opérateur unitaire

$$|\Psi'\rangle = \hat{U}_G |\Psi\rangle \quad (10.134)$$

que l'on recherche. L'effet de cet opérateur est

$$\langle \Psi' | \hat{\mathbf{r}}_a | \Psi' \rangle = \langle \Psi | \hat{\mathbf{r}}_a | \Psi \rangle + \mathbf{v}t \quad (10.135)$$

$$\langle \Psi' | \hat{\mathbf{p}}_a | \Psi' \rangle = \langle \Psi | \hat{\mathbf{p}}_a | \Psi \rangle + m_a \mathbf{v} \quad (10.136)$$

pour $a = 1, 2, \dots, N$. On peut vérifier que la transformation galiléenne est donnée par

$$\hat{U}_G(\mathbf{v}, t) = \exp \left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{v} \cdot (M_{\text{tot}} \hat{\mathbf{R}}_{\text{cm}} - \hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}} t) \right] \quad (10.137)$$

$$= \exp \left(\frac{i}{\hbar} M_{\text{tot}} \mathbf{v} \cdot \mathbf{R}_{\text{cm}} \right) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}} \cdot \mathbf{v} t \right) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \frac{M_{\text{tot}} \mathbf{v}^2}{2} t \right) \quad (10.138)$$

de sorte que

$$\langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \hat{U}_G | \Psi \rangle = e^{\frac{i}{\hbar} M_{\text{tot}} \mathbf{v} \cdot \mathbf{R}_{\text{cm}}} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{M_{\text{tot}} \mathbf{v}^2}{2} t} \Psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{v}t, \dots, \mathbf{r}_N - \mathbf{v}t) \quad (10.139)$$

ce qui montre qu'un paquet d'onde est bien translaté dans la direction $\mathbf{a} = \mathbf{v}t$ sous la transformation galiléenne. L'opérateur (10.137) possède d'ailleurs la propriété

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \hat{U}_G \left(\frac{\mathbf{a}}{t}, t \right) = \hat{T}_{\mathbf{a}} \quad (10.140)$$

10.10.2 Conséquence de l'invariance galiléenne

Nous supposons ici qu'un système hamiltonien \hat{H}_{tot} et d'opérateur d'évolution $\hat{U}(t, t_0)$ donné par (8.234) est invariant sous les transformations galiléennes. Cette invariance s'exprime pour le diagramme commutatif suivant:

$$\begin{array}{ccc} (t_0, 0) & \xrightarrow{\hat{U}(t, t_0)} & (t, 0) \\ \downarrow \hat{U}_G(\mathbf{v}, t_0) & & \downarrow \hat{U}_G(\mathbf{v}, t) \\ (t_0, \mathbf{v}) & \xrightarrow{\hat{U}(t, t_0)} & (t, \mathbf{v}) \end{array} \quad (10.141)$$

qui signifie que, partant d'un état quantique au temps t_0 dans un référentiel à vitesse nulle, on obtient le même état quantique au temps t dans un référentiel à vitesse \mathbf{v} si l'on réalise d'abord l'évolution temporelle de t_0 à t suivie de la transformation galiléenne au temps t ou bien si l'on réalise d'abord la transformation galiléenne au temps t_0 suivie de l'évolution temporelle de t_0 à t . Comme cette égalité doit être vraie quel que soit l'état quantique de départ, nous obtenons la condition:

$$\hat{U}_G(\mathbf{v}, t) \hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_0) \hat{U}_G(\mathbf{v}, t_0) \quad (10.142)$$

Si l'on suppose que l'intervalle de temps est infinitésimal $\delta t = t - t_0$, ainsi que la vitesse \mathbf{v} , nous pouvons développer (10.142) en série de Taylor de ces deux paramètres pour obtenir

$$[M\hat{\mathbf{R}}_{\text{cm}}, \hat{H}_{\text{tot}}] = i\hbar\hat{\mathbf{P}}_{\text{tot}} \quad (10.143)$$

qui est une condition sur la forme du hamiltonien total. Si nous exprimons cette condition en représentation d'impulsion où

$$M\hat{\mathbf{R}}_{\text{cm}} = i\hbar \sum_{a=1}^N m_a \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_a} \quad (10.144)$$

nous trouvons la condition

$$\sum_{a=1}^N \left(m_a \frac{\partial \hat{H}_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{p}_a} - \mathbf{p}_a \right) = 0 \quad (10.145)$$

Pour un système à une particule, cette condition implique que l'hamiltonien est de la forme $\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V}$ avec une énergie cinétique quadratique en l'impulsion et divisée par la masse de la particule. La condition (10.145) ne serait pas vérifiée si l'hamiltonien contenait des termes avec d'autres puissances de l'impulsion. L'hamiltonien total (10.12) vérifie également la condition (10.145) et il satisfait donc la symétrie galiléenne.

Remarque: En mécanique relativiste, l'invariance galiléenne doit être remplacée par l'invariance de Lorentz.

10.11 Couplage au champ électromagnétique

Nous supposerons ici que le champ électromagnétique est une grandeur classique non-quantifiée, ce qui ne permet pas de décrire les quanta de Planck. Le couplage entre des particules matérielles chargées et le champ électromagnétique se réalise en invoquant l'invariance de jauge de l'électromagnétisme. Les champs électrique \mathbf{E} et magnétique \mathbf{B} sont donnés en termes de potentiels scalaire Φ et vecteur \mathbf{A} d'après

$$\mathbf{E} = -\nabla\Phi - \partial_t \mathbf{A} \quad (10.146)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (10.147)$$

L'invariance de jauge de l'électromagnétisme est la propriété que toutes les grandeurs physiques comme les champs électrique et magnétique, ainsi que les propriétés du système des particules matérielles comme les positions, les vitesses ou l'énergie totale restent inchangées sous une transformation de jauge telle que

$$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} + \nabla\chi \quad (10.148)$$

$$\Phi \rightarrow \Phi - \partial_t\chi \quad (10.149)$$

où $\chi = \chi(\mathbf{r}, t)$ est une fonction de jauge. Nous remarquons déjà que les champs électrique (10.146) et magnétique (10.147) restent bien invariants sous la transformation de jauge (10.148)-(10.149). En mécanique quantique, la transformation de jauge modifie la phase de la fonction d'onde sans changer la densité de probabilité selon

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \longrightarrow \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) e^{\frac{i}{\hbar} \sum_{a=1}^N q_a \chi(\mathbf{r}_a, t)} \quad (10.150)$$

où $\{q_a\}_{a=1}^N$ sont les charges électriques des particules. On constate cependant que l'opérateur d'impulsion $\hat{\mathbf{p}}_a = -i\hbar\nabla_a$ ne reste pas invariant sous une telle transformation de la fonction d'onde à cause du gradient

$$-i\hbar\nabla_a \Psi \longrightarrow [-i\hbar\nabla_a + q_a \nabla\chi(\mathbf{r}_a, t)]\Psi \quad (10.151)$$

En effet, il est connu que l'impulsion d'une particule chargée dans un champ électromagnétique n'est plus une grandeur physique qui s'identifie à la vitesse divisée par la masse. En présence d'un champ électromagnétique, la vitesse de la particule doit s'identifier à la grandeur

$$\hat{\mathbf{v}}_a \equiv \frac{1}{m_a} [\hat{\mathbf{p}}_a - q_a \mathbf{A}(\mathbf{r}_a, t)] = \frac{1}{m_a} [-i\hbar\nabla_a - q_a \mathbf{A}(\mathbf{r}_a, t)] \quad (10.152)$$

qui est invariante de jauge d'après (10.148) et (10.151) et peut donc s'identifier avec une grandeur physique. Cette conclusion est étayée par correspondance avec l'électrodynamique classique.

Le hamiltonien total d'un système de particules chargées non-relativistes est donc donné par la somme des énergies cinétiques $\frac{1}{2}m_a \hat{\mathbf{v}}_a^2$ de chaque particule

plus l'énergie potentielle $q_a\Phi(\hat{\mathbf{r}}_a, t)$ de chaque particule plongée dans le potentiel électrique Φ :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \sum_{a=1}^N \left\{ \frac{1}{2m_a} [\hat{\mathbf{p}}_a - q_a \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}_a, t)]^2 + q_a \Phi(\hat{\mathbf{r}}_a, t) \right\} \quad (10.153)$$

En représentation de position, l'équation de Schrödinger prend donc la forme

$$i\hbar \partial_t \Psi = \sum_{a=1}^N \left\{ \frac{1}{2m_a} [-i\hbar \nabla_a - q_a \mathbf{A}(\mathbf{r}_a, t)]^2 + q_a \Phi(\mathbf{r}_a, t) \right\} \Psi \quad (10.154)$$

L'évolution temporelle engendrée par cette équation conserve toujours la probabilité dans le sens où l'équation de continuité (10.52) est satisfaite avec la même densité de probabilité (10.50) mais avec les courants de probabilité

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_a &= \frac{1}{2m_a} \{ \Psi^* [-i\hbar \nabla_a - q_a \mathbf{A}(\mathbf{r}_a, t)] \Psi + \Psi [+i\hbar \nabla_a - q_a \mathbf{A}(\mathbf{r}_a, t)] \Psi^* \} \\ &= \frac{\hbar}{2m_a i} (\Psi^* \nabla_a \Psi - \Psi \nabla_a \Psi^*) - \frac{q_a}{m_a} \mathbf{A}(\mathbf{r}_a, t) |\Psi|^2 \end{aligned} \quad (10.155)$$

à la place de (10.51). De même, si la densité de charge électrique reste égale à (10.16), par contre, les vitesses apparaissant dans le courant de charge électrique (10.17) doivent être remplacées par (10.152). Avec ce remplacement, les éq. (10.55) - (10.57) sont toujours valables.

On peut considérer différents types de situations selon la nature du champ électromagnétique dans lequel le système de charges est plongé.

10.11.1 Champs externes électrique et magnétique, statiques et uniformes

Dans une telle situation, le champ électrique total est la somme du champ électrique coulombien des charges et du champ externe électrique \mathbf{E} qui est statique et uniforme. Par ailleurs, le système est plongé dans un champ externe magnétique \mathbf{B} qui est aussi statique et uniforme. Les potentiels scalaires et vecteur peuvent alors être choisis de la forme

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi_{\text{Coulomb}}(\mathbf{r}) - \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} \quad (10.156)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r} \quad (10.157)$$

Le potentiel vecteur est de divergence nulle

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (10.158)$$

Le hamiltonien total (10.153) peut se développer comme suit:

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \sum_{a=1}^N \left\{ \frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m_a} - \frac{q_a}{2m_a} \hat{\mathbf{p}}_a \cdot \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}_a, t) - \frac{q_a}{2m_a} \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}_a, t) \cdot \hat{\mathbf{p}}_a + \frac{q_a^2}{2m_a} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_a, t)^2 + q_a \Phi(\hat{\mathbf{r}}_a, t) \right\} \quad (10.159)$$

Or, en représentation de position, nous avons

$$\hat{\mathbf{p}}_a \cdot \mathbf{A} \Psi = -i\hbar \underbrace{\nabla_a \cdot (\mathbf{A} \Psi)}_{=0} = -i\hbar \nabla_a \cdot (\mathbf{A} \Psi) + \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}_a \Psi \quad (10.160)$$

d'après (10.158). En utilisant les potentiels (10.156) et (10.157), le hamiltonien total devient

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{tot}} &= \sum_{a=1}^N \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m_a} + q_a \Phi_{\text{Coulomb}}(\hat{\mathbf{r}}_a) \right] \\ &\quad - \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{d}} - \mathbf{B} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} + \sum_{a=1}^N \frac{q_a^2}{8m_a} (\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{r}}_a)^2 \end{aligned} \quad (10.161)$$

Le premier terme est le hamiltonien du système de charge en l'absence de champs externes. Le deuxième terme est l'interaction dipolaire électrique qui fait intervenir l'opérateur du *dipole électrique* du système

$$\hat{\mathbf{d}} \equiv \sum_{a=1}^N q_a \hat{\mathbf{r}}_a \quad (10.162)$$

Ce terme est responsable de l'effet Stark.

Le troisième terme est l'interaction dipolaire magnétique qui fait intervenir l'opérateur du *dipole magnétique* du système

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} \equiv \sum_{a=1}^N \frac{q_a}{2m_a} \hat{\mathbf{r}}_a \times \hat{\mathbf{p}}_a \quad (10.163)$$

On remarquera que le dipole magnétique est une combinaison linéaire des moments cinétiques orbitaux des différentes particules. Ce terme est responsable de l'effet Zeeman. Enfin, le quatrième terme dépend de manière quadratique en le champ magnétique. Ce terme qui est responsable de l'effet Zeeman quadratique est négligeable lorsque le champ magnétique est suffisamment faible.

10.11.2 Champ électromagnétique externe

Supposons ici un système de charges dans une onde électromagnétique oscillante. Dans ce cas, le potentiel vecteur dépend du temps tandis que l'on peut considérer

que le potentiel scalaire ne décrit que l'interaction coulombienne entre les charges du système

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi_{\text{Coulomb}}(\mathbf{r}) \quad (10.164)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_{\text{em}}(\mathbf{r}, t) \quad (10.165)$$

Dans ce cas, il est utile d'effectuer une transformation de jauge donnée par la transformation unitaire [10.1]

$$\hat{U} = \exp \left[\frac{i}{\hbar} \sum_{a=1}^N q_a \int_0^1 \hat{\mathbf{r}}_a \cdot \mathbf{A}(\lambda \hat{\mathbf{r}}_a, t) d\lambda \right] \quad (10.166)$$

qui transforme la fonction d'onde selon

$$\tilde{\Psi} = \hat{U}^{-1} \Psi \quad (10.167)$$

On suppose que la fonction d'onde Ψ est solution de l'équation de Schrödinger (10.154):

$$i \hbar \partial_t \Psi = \hat{H}_{\text{tot}} \Psi \quad (10.168)$$

Par conséquent, la nouvelle fonction d'onde $\tilde{\Psi}$ sera solution de la nouvelle équation

$$i \hbar \partial_t \tilde{\Psi} = \hat{\hat{H}}_{\text{tot}} \tilde{\Psi} \quad (10.169)$$

avec

$$\hat{\hat{H}}_{\text{tot}} \equiv \hat{U}^{-1} \hat{H}_{\text{tot}} \hat{U} - \hat{U}^{-1} i \hbar \partial_t \hat{U} \quad (10.170)$$

Pour trouver le nouvel hamiltonien, il faut effectuer la transformation suivante:

$$\hat{U}^{-1} [\hat{\mathbf{p}}_a - q_a \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}_a, t)] \hat{U} = \hat{\mathbf{p}}_a + q_a \int_0^1 \nabla_a [\hat{\mathbf{r}}_a \cdot \mathbf{A}(\lambda \hat{\mathbf{r}}_a, t)] d\lambda - q_a \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}_a, t) \quad (10.171)$$

On utilise ici l'identité

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \int_0^1 (1 + \mathbf{r} \cdot \nabla) \mathbf{A}(\lambda \mathbf{r}) d\lambda \quad (10.172)$$

que l'on démontre en notant que

$$\lambda \frac{d}{d\lambda} \mathbf{A}(\lambda \mathbf{r}) = (\mathbf{r} \cdot \nabla) \mathbf{A}(\lambda \mathbf{r}) \quad (10.173)$$

En substituant dans (10.171), on trouve

$$\begin{aligned} \hat{U}^{-1} [\hat{\mathbf{p}}_a - q_a \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}_a, t)] \hat{U} &= \hat{\mathbf{p}}_a + q_a \int_0^1 \{ \nabla_a [\hat{\mathbf{r}}_a \cdot \mathbf{A}(\lambda \hat{\mathbf{r}}_a, t)] - \mathbf{A}(\lambda \hat{\mathbf{r}}_a, t) \\ &\quad - (\hat{\mathbf{r}}_a \cdot \nabla_a) \mathbf{A}(\lambda \hat{\mathbf{r}}_a, t) \} d\lambda \end{aligned} \quad (10.174)$$

D'après la relation (10.147), il apparaît que l'accordéon sous l'intégrale se transforme comme suit

$$\hat{U}^{-1} [\hat{\mathbf{p}}_a - q_a \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}_a, t)] \hat{U} = \hat{\mathbf{p}}_a + q_a \int_0^1 \lambda \hat{\mathbf{r}}_a \times \mathbf{B}_{\text{em}}(\lambda \hat{\mathbf{r}}_a, t) d\lambda \quad (10.175)$$

où $\mathbf{B}_{\text{em}} = \nabla \times \mathbf{A}_{\text{em}}$ est le champ magnétique de l'onde électromagnétique. Le nouvel hamiltonien est donc donné par

$$\begin{aligned} \hat{\tilde{H}}_{\text{tot}} &= \sum_{a=1}^N \left\{ \frac{1}{2m_a} \left[\hat{\mathbf{p}}_a + q_a \int_0^1 \lambda \hat{\mathbf{r}}_a \times \mathbf{B}_{\text{em}}(\lambda \hat{\mathbf{r}}_a, t) d\lambda \right]^2 + q_a \Phi_{\text{Coulomb}}(\hat{\mathbf{r}}_a) \right. \\ &\quad \left. - q_a \int_0^1 \hat{\mathbf{r}}_a \cdot \mathbf{E}_{\text{em}}(\lambda \hat{\mathbf{r}}_a, t) d\lambda \right\} \end{aligned} \quad (10.176)$$

où $\mathbf{E}_{\text{em}} = -\partial_t \mathbf{A}_{\text{em}}$ est le champ électrique de l'onde électromagnétique. Comme les positions $\{\hat{\mathbf{r}}_a\}_{a=1}^N$ sont en général de la taille microscopique du système atomique ou moléculaire tandis que la longueur d'onde du champ électromagnétique incident est beaucoup plus grande que la taille du système, on peut développer les champs autour de l'origine

$$\mathbf{E}_{\text{em}}(\lambda \hat{\mathbf{r}}_a, t) = \mathbf{E}_{\text{em}}(0, t) + \lambda \hat{\mathbf{r}}_a \cdot \nabla \mathbf{E}(0, t) + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (10.177)$$

$$\mathbf{B}_{\text{em}}(\lambda \hat{\mathbf{r}}_a, t) = \mathbf{B}_{\text{em}}(0, t) + \mathcal{O}(\lambda) \quad (10.178)$$

dont l'on ne retiendra que les termes indiqués. Le nouvel hamiltonien devient

$$\begin{aligned} \hat{\tilde{H}} &= \sum_{a=1}^N \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m_a} + q_a \Phi_{\text{Coulomb}}(\hat{\mathbf{r}}_a) \right] \\ &\quad - \mathbf{E}_{\text{em}}(0, t) \cdot \hat{\mathbf{d}} - \nabla \mathbf{E}_{\text{em}}(0, t) : \hat{\mathbf{Q}} + \dots \\ &\quad - \mathbf{B}_{\text{em}}(0, t) \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} + \sum_{a=1}^N \frac{q_a^2}{8m_a} [\mathbf{B}_{\text{em}}(0, t) \times \hat{\mathbf{r}}_a]^2 + \dots \end{aligned} \quad (10.179)$$

avec le dipole électrique (10.162), le dipole magnétique (10.163) et le *quadrupole électrique*

$$\hat{\mathbf{Q}} \equiv \sum_{a=1}^N \frac{q_a}{2} \hat{\mathbf{r}}_a \hat{\mathbf{r}}_a \quad (10.180)$$

et où l'on a utilisé la notation

$$\nabla \mathbf{E} : \hat{\mathbf{Q}} = \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} \frac{\partial E_\alpha}{\partial r_\beta} \hat{Q}_{\alpha\beta} \quad (10.181)$$

Les termes négligés dans l'éq. (10.179) font intervenir les multipoles électriques et magnétiques d'ordres supérieurs. On remarquera que l'on retrouve le hamiltonien (10.161) dans la limite où les champs électrique et magnétique deviennent statiques et uniformes.

Référence

- 10.1 R. Loudon, *The quantum theory of light*, 2nd edit. (Clarendon Press, Oxford, 1983) chapitre 5.

Exercices

- 10.1. On considère une molécule triatomique d'eau H₂O dont le hamiltonien est donné par

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_H} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_H} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_3^2}{2m_O} + V(\hat{r}_{12}, \hat{r}_{23}, \hat{r}_{31}) \quad (10.182)$$

Effectuer la séparation du centre de masse de ce hamiltonien en utilisant les positions relatives des atomes d'hydrogène vis-à-vis de l'atome d'oxygène.

- 10.2. Soient deux particules de masses m_1 et m_2 dont l'interaction mutuelle peut être décrite par un potentiel harmonique de constante de rappel k . D'autre part, ces particules portent les charges électriques $q_1 = +q$ et $q_2 = -q$ qui interagissent avec un champ électrique externe \mathcal{E} qui est stationnaire, uniforme et dirigé dans la direction z . Si $\hat{\mathbf{r}}_j = (\hat{x}_j, \hat{y}_j, \hat{z}_j)$ et $\hat{\mathbf{p}}_j = (\hat{p}_{xj}, \hat{p}_{yj}, \hat{p}_{zj})$ sont respectivement les opérateurs de position et d'impulsion de ces particules, l'opérateur hamiltonien modèle du système est donné par

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} + \frac{k}{2} (\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2)^2 - q\mathcal{E}\hat{z}_1 + q\mathcal{E}\hat{z}_2 \quad (10.183)$$

- a. Séparer ce hamiltonien en un hamiltonien pour le mouvement du centre de masse et un autre pour le mouvement relatif des deux particules.
- b. Montrer que le hamiltonien du mouvement relatif se ramène à celui d'un oscillateur harmonique à trois dimensions après avoir formé un carré parfait avec une certaine coordonnée.

Chapitre 11

LES OSCILLATEURS HARMONIQUES

11.1 Exemples d'oscillateurs harmoniques dans la nature

Depuis Galilée et son pendule, l'oscillateur harmonique est l'archétype du système mécanique. Ce n'est donc pas étonnant que c'est le premier système qui historiquement fut quantifié par Heisenberg en 1925. De très nombreux systèmes peuvent être considérés comme des oscillateurs harmoniques dans une très bonne approximation. Il y a tout d'abord l'énorme classe des systèmes polyatomiques dans lesquels les noyaux des atomes sont en mouvement de vibration autour de positions d'équilibre déterminées par les liaisons électroniques entre les atomes: il s'agit des molécules, des solides et des polymères. Par exemple, dans une molécule diatomique, les électrons forment des orbitales qui peuvent être liantes. Le mouvement des électrons est très rapide par rapport à celui des noyaux car les électrons sont environ 2000 fois plus légers que les noyaux. Le nuage électronique crée ainsi un champ de force dérivant d'un potentiel effectif dans lequel les noyaux évoluent lentement. Ce potentiel effectif présente souvent un minimum correspondant à la configuration d'équilibre de la molécule, comme représenté sur la fig. 11.1 pour une molécule diatomique stable.

Lorsque la distance R entre les noyaux augmente, c'est-à-dire lorsque les noyaux se séparent, le potentiel effectif tend vers une constante à grande distance car les molécules se dissocient en atomes (ou en ions) lorsqu'elles sont excitées. L'énergie entre le minimum du potentiel et l'énergie de dissociation est de l'ordre de 5 eV dans les molécules typiques comme O_2 ou N_2 , ce qui se situe dans l'ultraviolet. Un tel potentiel peut être modélisé par un potentiel de Morse

$$V(R) = V_0 [e^{-\alpha(R-R_e)} - 1]^2 - V_0 \quad (11.1)$$

Le potentiel effectif peut être développé en série de Taylor autour de la distance d'équilibre $R = R_e$

$$V(R) = -V_0 + \frac{k}{2}(R - R_e)^2 + \frac{v^{(3)}}{3!}(R - R_e)^3 + \frac{v^{(4)}}{4!}(R - R_e)^4 + \dots \quad (11.2)$$

où

$$v^{(n)} = \frac{d^n V}{dR^n}(R_e) \quad (11.3)$$

et

$$k = v^{(2)}. \quad (11.4)$$

Si nous nous intéressons à de petites oscillations de la molécule autour de sa configuration d'équilibre en supposant que l'énergie d'excitation de la molécule est beaucoup plus petite que l'énergie de dissociation, les termes de degrés supérieurs à deux peuvent être négligés dans (11.2), ce qui correspond à l'approximation harmonique du potentiel:

$$V(R) \simeq -V_0 + \frac{k}{2}(R - R_e)^2. \quad (11.5)$$

Dans cette approximation harmonique, la force de rappel est linéaire en l'écart à la configuration d'équilibre

$$F(R) = -\frac{dV(R)}{dR} \simeq -k(R - R_e) \quad (11.6)$$

Dans cette approximation, les vibrations de la molécule sont celles d'un oscillateur harmonique.

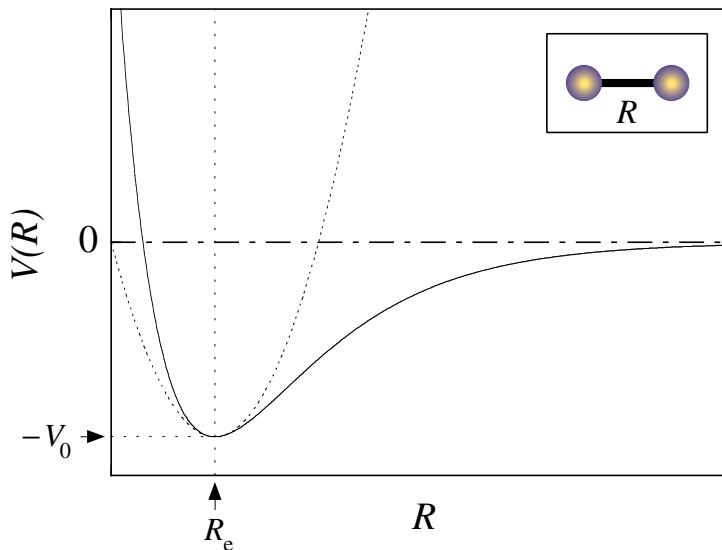


Fig. 11.1. Exemple de potentiel effectif entre les deux noyaux d'une molécule diatomique. R est la distance entre les noyaux et R_e est la distance d'équilibre. La ligne en tirets représente le potentiel harmonique ajusté au potentiel effectif.

La figure insérée montre un schéma de la molécule diatomique.

Ce raisonnement se généralise aux molécules polyatomiques, ainsi qu'aux solides que l'on peut voir comme de très grosses molécules. Ces grands systèmes se modélisent comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques de différentes fréquences qui sont couplés les uns aux autres par des forces qui sont également linéaires. Il existe cependant des modes propres d'oscillation pour lesquels toute la molécule oscille à la même fréquence. Ces modes sont appelés les modes normaux de vibration et ils peuvent être déterminés par une méthode analytique. Un ensemble d'oscillateurs harmoniques couplés peut se décomposer en un ensemble d'oscillateurs harmoniques découpés qui sont donnés par ces modes propres. Ce raisonnement que nous décrirons en détail ci-dessous nous montre la généralité et l'importance de l'oscillateur harmonique à un degré de liberté dont l'étude permet de comprendre aussi les oscillateurs harmoniques à plusieurs degrés de liberté.

Les oscillateurs harmoniques permettent donc de comprendre la vibration des grosses molécules ainsi que celle des solides et, notamment, la propagation du son et de la chaleur dans les solides. Comme nous l'avons étudié aux chapitre 2, le champ électromagnétique lui-même peut être considéré comme un ensemble d'oscillateurs que sont les modes propres du champ électromagnétique dans une cavité. Ici, le concept d'oscillateur harmonique est fondamental pour comprendre en détail la notion de quantum de Planck et de photon.

De manière générale, tout système mécanique qui vibre avec des oscillations de faible amplitude autour d'une configuration d'équilibre stable peut être modélisé par un ou plusieurs oscillateurs harmoniques. C'est le cas notamment pour les modes collectifs d'oscillation des noyaux eux-mêmes autour de leur forme d'équilibre que l'on peut imaginer comme une goutte liquide de matière nucléaire. Ces modes collectifs créent des déformations du noyau qui sont périodiques dans le temps. Pour de plus grandes amplitudes d'oscillation, la vibration peut devenir anharmonique et le noyau subir une fission (voir fig. 11.2), ce qui serait l'analogie nucléaire de la dissociation moléculaire de la figure 11.1.

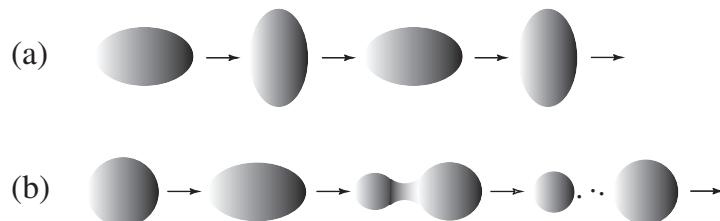


Fig. 11.2. (a) Oscillations quasi-harmoniques d'un noyau modélisé comme une goutte liquide de matière nucléaire. (b) Lorsque l'amplitude des oscillations augmente, par exemple par excitation du noyau, les oscillations deviennent anharmoniques ou peuvent entraîner la fission du noyau.

11.2 Oscillateur harmonique à un degré de liberté

Pour fixer les idées, nous considérons une molécule diatomique et nous nous limitons à son mouvement unidimensionnel dans l'axe de la molécule. Nous noterons $\hat{x} = \hat{R} - R_e$ l'écart par rapport à la configuration d'équilibre, qui devient un opérateur en mécanique quantique. L'impulsion correspondante sera notée \hat{p}_x et la masse réduite de la molécule par μ [voir (10.108)]. Ces opérateurs obéissent à la relation de commutation canonique

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar\hat{I} \quad (11.7)$$

L'hamiltonien de l'oscillateur harmonique unidimensionnel est donné par

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2\mu} + \frac{k}{2}\hat{x}^2 \quad (11.8)$$

Dans une première étape, nous considérons l'évolution temporelle des valeurs attendues de la position et de l'impulsion. Dans une deuxième étape, nous déterminerons les valeurs propres et les vecteurs propres du hamiltonien (11.8).

11.2.1 Évolution temporelle de la position et de l'impulsion

Comme le hamiltonien (11.8) est quadratique en la position et l'impulsion, les équations d'évolution des valeurs attendues de ces grandeurs sont identiques à celles de la mécanique classique d'après le théorème d'Ehrenfest:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\langle\hat{x}\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{x}, \hat{H}]\rangle = \frac{1}{\mu}\langle\hat{p}_x\rangle \\ \frac{d}{dt}\langle\hat{p}_x\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{p}_x, \hat{H}]\rangle = -k\langle\hat{x}\rangle \end{cases} \quad (11.9)$$

Les équations (11.9) et (11.10) forment un système fermé pour les valeurs attendues $\langle\hat{x}\rangle$ et $\langle\hat{p}_x\rangle$. La solution de ce système d'équations différentielles est donnée par

$$\begin{pmatrix} \langle\hat{x}\rangle_t \\ \langle\hat{p}_x\rangle_t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\omega t & \frac{1}{\mu\omega}\sin\omega t \\ -\mu\omega\sin\omega t & \cos\omega t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle\hat{x}\rangle_0 \\ \langle\hat{p}_x\rangle_0 \end{pmatrix} \quad (11.11)$$

en termes de la fréquence angulaire (ou pulsation)

$$\omega \equiv \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (11.12)$$

qui est propre à l'oscillateur. La solution (11.11) décrit une ellipse dans le plan de phase des valeurs attendues $\langle\hat{x}\rangle$ et $\langle\hat{p}_x\rangle$ comme représenté sur la fig. 11.3.

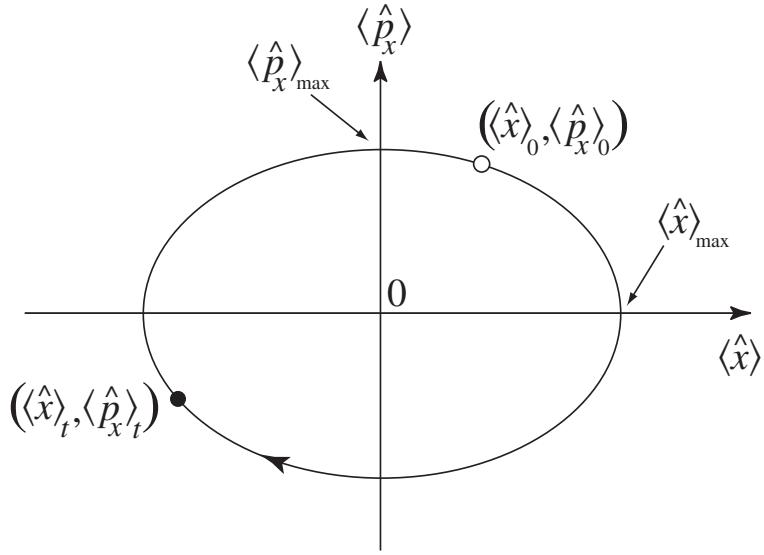


Fig. 11.3. Représentation de la trajectoire (11.11) de l'oscillateur harmonique dans le plan de phase des variables $\langle \hat{x} \rangle$ et $\langle \hat{p}_x \rangle$.

En effet, la solution (11.11) vérifie l'identité

$$\frac{1}{2\mu} \langle \hat{p}_x \rangle_t^2 + \frac{k}{2} \langle \hat{x} \rangle_t^2 = \frac{1}{2\mu} \langle \hat{p}_x \rangle_0^2 + \frac{k}{2} \langle \hat{x} \rangle_0^2 \quad (11.13)$$

qui est l'équation d'une ellipse de demi-grands axes

$$\langle \hat{x} \rangle_{\max} = \sqrt{\langle \hat{x} \rangle_0^2 + \frac{1}{k\mu} \langle \hat{p}_x \rangle_0^2} \quad (11.14)$$

$$\langle \hat{p}_x \rangle_{\max} = \sqrt{\langle \hat{p}_x \rangle_0^2 + k\mu \langle \hat{x} \rangle_0^2} \quad (11.15)$$

dans le plan $(\langle \hat{x} \rangle, \langle \hat{p}_x \rangle)$. Il est important de remarquer que la constante du mouvement des valeurs attendues qui apparaît dans le second membre de (11.13) n'est pas la valeur attendue de l'énergie de l'oscillateur car, en général, $\langle \hat{x} \rangle^2 \neq \langle \hat{x}^2 \rangle$ et $\langle \hat{p}_x \rangle \neq \langle \hat{p}_x^2 \rangle$.

11.2.2 Changement de variables

Pour simplifier le traitement de l'oscillateur harmonique, nous effectuons un changement de variables qui ramène l'ellipse de la fig. 11.3 à un cercle:

$$\hat{x} = \alpha \hat{q} \quad (11.16)$$

$$\hat{p}_x = \beta \hat{p} \quad (11.17)$$

Les constantes α et β sont choisies de sorte que, dans les nouvelles variables, la relation de commutation canonique devienne

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hat{I} \quad (11.18)$$

et le hamiltonien

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{p}^2 + \hat{q}^2) \quad (11.19)$$

Les équations (11.7) et (11.18) sont satisfaites si

$$\alpha\beta = \hbar \quad (11.20)$$

tandis que l'hamiltonien (11.19) est obtenu à partir de (11.8) si

$$k\alpha^2 = \frac{\beta^2}{\mu} = \hbar\omega \quad (11.21)$$

Les équations (11.20) et (11.21) montrent que

$$\alpha = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{k}} = \frac{\hbar^{1/2}}{(\mu k)^{1/4}} \quad (11.22)$$

$$\beta = \sqrt{\mu\hbar\omega} = \hbar^{1/2}(\mu k)^{1/4} \quad (11.23)$$

11.2.3 Opérateurs d'annihilation et de création

Dans les nouvelles variables (11.16) et (11.17), l'ellipse (11.13) devient un cercle car

$$\frac{1}{2}(\langle \hat{p} \rangle_t^2 + \langle \hat{q} \rangle_t^2) = \frac{1}{2}(\langle \hat{p} \rangle_0^2 + \langle \hat{q} \rangle_0^2) \quad (11.24)$$

Il est naturel d'introduire la variable complexe

$$z_t \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\langle \hat{q} \rangle_t + i\langle \hat{p} \rangle_t) = \left\langle \frac{\hat{q} + i\hat{p}}{\sqrt{2}} \right\rangle_t, \quad (11.25)$$

en termes de laquelle l'équation (11.24) du cercle devient

$$z_t^* z_t = z_0^* z_0 = |z_0|^2 \quad (11.26)$$

D'après les équations d'Ehrenfest, ce nombre complexe décrit le cercle (11.26) de rayon $|z_0|$ dans le temps à la fréquence angulaire ω :

$$z_t = z_0 e^{-i\omega t}. \quad (11.27)$$

L'équation (11.25) nous montre que ce nombre complexe est la valeur moyenne sur l'état quantique $|\psi_t\rangle$ d'un opérateur qui joue un rôle très important et qui est appelé **l'opérateur de descente ou opérateur d'annihilation**:

$$\hat{a} \equiv \frac{\hat{q} + i\hat{p}}{\sqrt{2}}$$

(11.28)

Cette terminologie sera justifiée par la suite. Cet opérateur n'est pas hermitien et son adjoint est appelé **l'opérateur de montée** ou **opérateur de création**:

$$\hat{a}^\dagger = \frac{\hat{q} - i\hat{p}}{\sqrt{2}} \quad (11.29)$$

Les opérateurs (11.28) et (11.29) obéissent à la relation de commutation

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{I} \quad (11.30)$$

qui est équivalente à la relation de commutation canonique (11.18).

La position et l'impulsion s'expriment en termes des opérateurs de descente et de montée comme

$$\hat{q} = \frac{\hat{a} + \hat{a}^\dagger}{\sqrt{2}} \quad (11.31)$$

$$\hat{p} = \frac{\hat{a} - \hat{a}^\dagger}{i\sqrt{2}} \quad (11.32)$$

ce qui nous permet de réécrire le hamiltonien sous la forme

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}) \quad (11.33)$$

ou encore

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2} \right) \quad (11.34)$$

en utilisant (11.30).

11.2.4 L'opérateur de nombre de quanta

L'opérateur

$$\hat{N} \equiv \hat{a}^\dagger\hat{a} \quad (11.35)$$

est appelé **l'opérateur de nombre de quanta**, ce qui se justifiera par la suite. Pour le moment, notons qu'il s'agit d'un opérateur hermitien

$$\hat{N} = \hat{N}^\dagger \quad (11.36)$$

qui est non-négatif dans le sens où

$$\langle \psi | \hat{N} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{a}^\dagger \hat{a} | \psi \rangle = \| \hat{a} | \psi \rangle \|^2 \geq 0 \quad (11.37)$$

pour tout état $|\psi\rangle$. Le hamiltonien s'exprime en termes du nombre de quanta comme

$$\hat{H} = \hbar\omega\hat{N} + \frac{\hbar\omega}{2} \quad (11.38)$$

Remarque: La non-négativité de \hat{N} implique l'inégalité

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq \frac{\hbar\omega}{2} \quad (11.39)$$

pour tout état $|\psi\rangle$, ce qui montre que l'énergie minimum possible pour l'oscillateur harmonique ne s'annule jamais en mécanique quantique, contrairement à la mécanique classique. Ce résultat étonnant s'explique par la relation d'incertitude de Heisenberg qui est ici de la forme

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{1}{2} \quad (11.40)$$

d'après (11.18) avec

$$\Delta q \equiv \sqrt{\langle \hat{q}^2 \rangle - \langle \hat{q} \rangle^2} \quad (11.41)$$

$$\Delta p \equiv \sqrt{\langle \hat{p}^2 \rangle - \langle \hat{p} \rangle^2} \quad (11.42)$$

La valeur attendue du hamiltonien s'exprime en termes des incertitudes (11.41) et (11.42) selon

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} \langle \hat{p}^2 + \hat{q}^2 \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} (\langle p \rangle^2 + \langle q \rangle^2) + \frac{\hbar\omega}{2} (\Delta p^2 + \Delta q^2) \quad (11.43)$$

Pour obtenir le minimum de l'énergie moyenne, il faut tout d'abord considérer des états tels que $\langle \hat{q} \rangle = \langle \hat{p} \rangle = 0$, ce qui permet d'annuler le premier terme de (11.43). De plus, d'après la relation d'incertitude de Heisenberg, nous obtenons l'inégalité

$$\langle \hat{H} \rangle \geq \frac{\hbar\omega}{2} \left(\Delta q^2 + \frac{1}{4\Delta q^2} \right) \quad (11.44)$$

qui est représentée sur la fig. 11.4. La valeur minimale de $\langle \hat{H} \rangle$ est atteinte pour

$$\Delta q_{\min} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (11.45)$$

$$\langle \hat{H} \rangle_{\min} = \frac{\hbar\omega}{2} \quad (11.46)$$

En mécanique classique, on pourrait placer l'oscillateur harmonique dans l'état où $q_{\text{cl}} = p_{\text{cl}} = H_{\text{cl}} = 0$, ce qui n'est pas possible en mécanique quantique car il s'agirait d'un état sans incertitude ni sur sa position, ni sur l'impulsion.

En mécanique quantique, si on veut diminuer l'incertitude sur la position ($\Delta q \rightarrow 0$), on augmente l'incertitude sur l'impulsion et la figure 11.4 nous montre que l'énergie moyenne augmente en conséquence. Réciproquement, si on veut diminuer l'incertitude sur l'impulsion alors $\Delta q \rightarrow \infty$ et l'énergie moyenne augmente derechef. Entre les deux, il existe néanmoins la valeur (11.45) de l'incertitude qui minimise l'énergie moyenne et qui correspond à l'état propre fondamental comme nous le verrons par la suite.

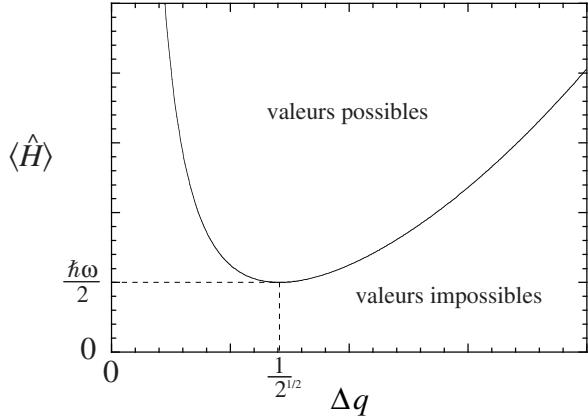


Fig. 11.4. Représentation de l'inégalité (11.44) sur l'énergie moyenne en fonction de l'incertitude sur la position. Les valeurs possibles de la paire $(\Delta q, \langle \hat{H} \rangle)$ sont dans la zone hachurée.

L'opérateur de nombre de quanta possède les propriétés suivantes de commutation avec les opérateurs de descente et de montée

$$[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a} \quad (11.47)$$

$$[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = +\hat{a}^\dagger \quad (11.48)$$

qui se démontrent directement en utilisant la définition (11.35) et la relation de commutation canonique (11.30).

11.2.5 Les valeurs propres et les vecteurs propres d'énergie

Étant donné que l'opérateur de nombre de quanta est hermitien, ses valeurs propres ν sont réelles. Posons

$$\hat{N}|\nu\rangle = \nu|\nu\rangle \quad (11.49)$$

Les vecteurs propres de \hat{N} sont aussi les vecteurs propres du hamiltonien car

$$\hat{H}|\nu\rangle = E_\nu|\nu\rangle \quad \text{avec} \quad E_\nu = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (11.50)$$

d'après (11.38). Nous déduisons de la non-négativité de l'opérateur de nombre de quanta que ces valeurs propres sont elles-mêmes non négatives:

$$\nu \geq 0 \quad (11.51)$$

En effet, nous avons que

$$\begin{aligned}\langle \nu | \hat{N} | \nu \rangle &= \langle \nu | \hat{a}^\dagger \hat{a} | \nu \rangle = \nu \langle \nu | \nu \rangle \\ &= \| \hat{a} | \nu \rangle \| ^2 = \nu \| | \nu \rangle \| ^2 \geq 0\end{aligned}\quad (11.52)$$

de sorte que

$$\nu = \frac{\| \hat{a} | \nu \rangle \| ^2}{\| | \nu \rangle \| ^2} \geq 0. \quad (11.53)$$

Par conséquent, les valeurs propres de l'énergie sont toutes supérieures ou égales à $\hbar\omega/2$:

$$E_\nu = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \geq \frac{\hbar\omega}{2} \quad (11.54)$$

Posons-nous la question de savoir si $\hat{a}| \nu \rangle$ est aussi un état propre de l'opérateur de nombre de quanta. D'après (11.47), nous trouvons en effet que

$$\begin{aligned}\hat{N} \hat{a} | \nu \rangle &= \hat{a} \hat{N} | \nu \rangle - \hat{a} | \nu \rangle \\ &= (\nu - 1) \hat{a} | \nu \rangle\end{aligned}\quad (11.55)$$

ce qui montre que $\hat{a}| \nu \rangle$ est proportionnel à l'état $| \nu - 1 \rangle$ correspondant à la valeur propre $\nu - 1$:

$$\hat{a} | \nu \rangle = c_\nu | \nu - 1 \rangle \quad (11.56)$$

où c_ν est une certaine constante de proportionnalité à déterminer. Ce résultat justifie la terminologie d'opérateur de descente pour \hat{a} .

De manière semblable, l'équation (11.48) nous montre que

$$\begin{aligned}\hat{N} \hat{a}^\dagger | \nu \rangle &= \hat{a}^\dagger \hat{N} | \nu \rangle + \hat{a}^\dagger | \nu \rangle \\ &= (\nu + 1) \hat{a}^\dagger | \nu \rangle\end{aligned}\quad (11.57)$$

c'est-à-dire que $\hat{a}^\dagger | \nu \rangle$ est proportionnel à l'état $| \nu + 1 \rangle$

$$\hat{a}^\dagger | \nu \rangle = \tilde{c}_\nu | \nu + 1 \rangle \quad (11.58)$$

ce qui justifie la terminologie d'opérateur de montée pour \hat{a}^\dagger . En appliquant \hat{a}^\dagger à l'équation (11.56), on constate que les deux constantes de proportionnalité apparaissant dans (11.56) et (11.58) sont reliées par $\tilde{c}_{\nu-1} = \nu/c_\nu$. L'opérateur de montée permet donc d'engendrer toute une suite infinie d'états propres de valeurs propres $\nu, \nu + 1, \nu + 2, \dots$ à partir de la connaissance d'un seul état propre particulier $| \nu \rangle$.

Par contre, l'opérateur de descente ne permet d'engendrer qu'un nombre fini d'états propres et de valeurs propres supplémentaires à cause de la propriété qu'aucune valeur propre de \hat{N} n'est négative. En effet, si $\nu < 0$, l'égalité (11.52) ne peut être satisfaite que si $| \nu \rangle$ et $\hat{a}| \nu \rangle$ sont tous les deux égaux au vecteur nul de sorte que ν ne peut être une valeur propre dans le cas $\nu < 0$. Supposons

ensuite que $0 < \nu < 1$. Dans ce cas, $\hat{a}|\nu\rangle$ correspondrait à une valeur propre négative $\nu - 1 < 0$ qui n'existe pas de sorte qu'il faut conclure que le vecteur $\hat{a}|\nu\rangle$ n'est rien d'autre que le vecteur nul: $\hat{a}|\nu\rangle = 0$. L'égalité (11.52) montre alors que $|\nu\rangle = 0$ car $\nu \neq 0$. Par conséquent, le vecteur propre $|\nu + 1\rangle \propto a^\dagger|\nu\rangle$ est aussi identique au vecteur nul de même que tous les vecteurs propres $|\nu + n\rangle$ avec $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. En conclusion, le spectre des valeurs propres ν ne contient aucune valeur non-entière.

Supposons maintenant $\nu = 0$. Dans ce cas, l'égalité (11.52) montre que la norme $\|\hat{a}|0\rangle\|$ s'annule de sorte que le vecteur en question est identiquement nul

$$\hat{a}|0\rangle = 0 \quad (11.59)$$

Cependant, comme $\nu = 0$ dans l'égalité (11.52), il n'y a pas de contradiction de supposer que $\||0\rangle\| \neq 0$ et le vecteur propre $|0\rangle$ peut exister.



Fig. 11.5. Spectre des valeurs propres ν de l'opérateur de nombre de quanta. Les valeurs propres $\nu < 0$ sont éliminées par la propriété (11.51); les valeurs $0 < \nu < 1$ par l'inexistence de l'état propre $\hat{a}|\nu\rangle$ et par conséquent de $|\nu\rangle$; les valeurs $n < \nu < n + 1$ pour $n = 1, 2, 3, \dots$ par l'inexistence de $\hat{a}^{n+1}|\nu\rangle$. Seules subsistent les valeurs entières $\nu = n \in \mathbb{N}$.

En appliquant successivement des opérateurs de montée sur l'état propre $|0\rangle$ on obtient tous les états propres de valeurs propres entières $\nu \in \mathbb{N}$ (voir fig. 11.5). On a ainsi démontré que les valeurs propres de l'opérateur \hat{N} sont tous les entiers:

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle \quad \text{avec} \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (11.60)$$

Comme \hat{N} est un opérateur hermitien et que toutes ses valeurs propres sont différentes, ses vecteurs propres forment une base orthonormée et complète de l'espace des états quantiques de l'oscillateur harmonique:

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn} \quad (11.61)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle\langle n| = \hat{I}. \quad (11.62)$$

Comme mentionné plus haut, les vecteurs $|n\rangle$ sont aussi les vecteurs propres du hamiltonien:

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (11.63)$$

dont les valeurs propres sont donc

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec} \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (11.64)$$

Les énergies propres forment donc une échelle croissante dont les échelons sont séparés de la valeur $\epsilon = \hbar\omega$. Ce résultat confirme et démontre l'hypothèse des quanta de Planck dans le cadre de la mécanique quantique. La seule différence est que l'énergie du niveau fondamental n'est pas nulle mais vaut $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$, ce qui est appelé l'énergie du point zéro. Sinon Planck a remarquablement bien deviné quelles sont les énergies propres des oscillateurs harmoniques formés par les modes propres du champ électromagnétique. La valeur propre entière n de l'opérateur \hat{N} correspond donc au nombre de quanta dans l'état propre $|n\rangle$, ce qui justifie le fait d'appeler \hat{N} l'opérateur de nombre de quanta. Dans le même ordre d'idée, l'opérateur de descente \hat{a} apparaît comme un opérateur d'annihilation de quanta et l'opérateur de montée \hat{a}^\dagger comme un opérateur de création de quanta, comme anticipé plus haut.

Nous pouvons compléter la connaissance des états propres en déterminant la constante de proportionnalité de l'équation (11.56). Si on suppose que

$$\hat{a}|n\rangle = c_n |n-1\rangle, \quad (11.65)$$

nous trouvons que

$$\begin{aligned} \langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle &= |c_n|^2 \langle n-1|n-1\rangle = |c_n|^2 \\ &= \langle n|\hat{N}|n\rangle = n\langle n|n\rangle = n \end{aligned} \quad (11.66)$$

en utilisant la condition (11.61) que les états propres sont normés. La phase de la constante complexe c_n peut être fixée à zéro par convention, de sorte que

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle. \quad (11.67)$$

On notera que la relation (11.59) est une conséquence de (11.67) pour $n = 0$. En appliquant \hat{a}^\dagger à l'équation (11.67), on trouve par ailleurs que

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle. \quad (11.68)$$

Cette dernière relation nous permet de déterminer le $n^{\text{ième}}$ vecteur propre en appliquant l'opérateur de montée n fois sur l'état fondamental:

$$|n\rangle = \frac{\hat{a}^{\dagger n}}{\sqrt{n!}} |0\rangle \quad (11.69)$$

Pour tous les états propres, nous noterons que les valeurs attendues de la position et de l'impulsion s'annulent:

$$\langle n|\hat{q}|n\rangle = \langle n|\hat{p}|n\rangle = 0 \quad (11.70)$$

Les résultats ci-dessus montrent qu'un état quantique de l'oscillateur harmonique évolue dans le temps à partir de sa condition initiale $|\psi_0\rangle$ d'après

$$|\psi_t\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | \psi_0 \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |n\rangle \quad (11.71)$$

qui est solution de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_t\rangle = \hat{H} |\psi_t\rangle. \quad (11.72)$$

11.2.6 Représentation de position

A partir de nos résultats, il est maintenant possible de déduire les fonctions propres du hamiltonien de l'oscillateur harmonique en représentation de position. Dans cette représentation, l'opérateur d'impulsion vaut

$$\hat{p} = -i \frac{d}{dq} \quad (11.73)$$

en accord avec la relation de commutation canonique (11.18). L'opérateur hamiltonien prend la forme

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} \left(-\frac{d^2}{dq^2} + q^2 \right). \quad (11.74)$$

Les fonctions propres

$$\varphi_n(q) \equiv \langle q | n \rangle \quad (11.75)$$

sont donc les solutions de l'équation différentielle

$$\frac{d^2 \varphi_n}{dq^2} + (2n + 1 - q^2) \varphi_n = 0 \quad (11.76)$$

d'après (11.63), (11.64), et (11.74).

Les solutions de (11.76) peuvent maintenant se déduire directement des équations (11.59) et (11.69) exprimées en représentation de position. En effet, les opérateurs de descente et de montée sont ici

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(q + \frac{d}{dq} \right) \quad (11.77)$$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(q - \frac{d}{dq} \right) \quad (11.78)$$

En représentation de position, l'équation (11.59) devient:

$$\langle q | \hat{a} | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(q + \frac{d}{dq} \right) \langle q | 0 \rangle = 0 \quad (11.79)$$

c'est-à-dire que la fonction propre du fondamental $\varphi_0(q) = \langle q|0\rangle$ obéit à l'équation différentielle:

$$\frac{d\varphi_0}{dq} + q \varphi_0 = 0 \quad (11.80)$$

dont la solution est

$$\boxed{\varphi_0(q) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-\frac{q^2}{2}}} \quad (11.81)$$

après normalisation.

La fonction propre du premier état excité se construit avec l'équation (11.69) avec $n = 1$

$$\varphi_1(q) = \hat{a}^\dagger \varphi_0(q) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(q - \frac{d}{dq} \right) \varphi_0(q) = \frac{2^{1/2}}{\pi^{1/4}} q e^{-\frac{q^2}{2}}, \quad (11.82)$$

celle du deuxième état excité d'après

$$\begin{aligned} \varphi_2(q) &= \frac{\hat{a}^\dagger}{\sqrt{2}} \varphi_1(q) \\ &= \frac{1}{2} \left(q - \frac{d}{dq} \right) \varphi_1(q) \\ &= \frac{2^{1/2}}{\pi^{1/4}} \left(q^2 - \frac{1}{2} \right) e^{-\frac{q^2}{2}} \end{aligned} \quad (11.83)$$

et ainsi de suite.

On déduit par récurrence que la fonction propre du $n^{\text{ième}}$ état excité sera proportionnelle à un certain polynôme de degré n qui multiplie la fonction gaussienne $\exp(-q^2/2)$. Ces polynômes appelés **polynômes d'Hermite** se définissent par la formule de Rodrigues

$$\boxed{H_n(q) \equiv e^{q^2} \left(-\frac{d}{dq} \right)^n e^{-q^2}} \quad (11.84)$$

Pour établir le lien général avec la fonction propre $\varphi_n(q)$ écrivons l'équation (11.69) en représentation de position:

$$\begin{aligned} \varphi_n(q) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n \varphi_0(q) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(q - \frac{d}{dq} \right)^n \varphi_0(q) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} \left(q - \frac{d}{dq} \right)^n e^{-\frac{q^2}{2}} \end{aligned} \quad (11.85)$$

Nous avons la propriété que

$$\left(\frac{d}{dq} - q \right)^n e^{\frac{q^2}{2}} f = e^{\frac{q^2}{2}} \frac{d^n f}{dq^n} \quad (11.86)$$

pour une fonction quelconque $f(q)$. Cette propriété se démontre par récurrence en vérifiant que

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{dq} - q \right)^{n-m} e^{\frac{q^2}{2}} \frac{d^m f}{dq^m} &= \left(\frac{d}{dq} - q \right)^{n-m-1} \left(\frac{d}{dq} - q \right) e^{\frac{q^2}{2}} \frac{d^m f}{dq^m} \\ &= \left(\frac{d}{dq} - q \right)^{n-m-1} e^{\frac{q^2}{2}} \frac{d^{m+1} f}{dq^{m+1}} \end{aligned} \quad (11.87)$$

Toutes ces égalités s'enchaînent jusqu'à l'obtention de (11.86). En posant $f = \exp(-q^2)$ dans (11.86) on trouve que

$$\boxed{\varphi_n(q) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} H_n(q) e^{-\frac{q^2}{2}}} \quad (11.88)$$

en termes des polynômes d'Hermite (11.84). Les premiers polynômes d'Hermite sont donnés ci-dessous:

$$\begin{aligned} H_0(q) &= 1 \\ H_1(q) &= 2q \\ H_2(q) &= 4q^2 - 2 \\ H_3(q) &= 8q^3 - 12q \\ H_4(q) &= 16q^4 - 48q^2 + 12 \\ H_5(q) &= 32q^5 - 160q^3 + 120q \\ H_6(q) &= 64q^6 - 480q^4 + 720q^2 - 120 \\ &\vdots \end{aligned} \quad (11.89)$$

Ces polynômes sont les solutions de l'équation différentielle du deuxième ordre suivante:

$$\frac{d^2 H_n}{dq^2} - 2q \frac{dH_n}{dq} + 2n H_n = 0 \quad (11.90)$$

qui se déduit de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (11.76) avec (11.88). On peut engendrer les polynômes successifs avec la relation de récurrence

$$H_{n+1} + \frac{dH_n}{dq} - 2q H_n = 0 \quad (11.91)$$

qui se déduit de (11.68). En enchaînant (11.91) avec elle-même pour $n \rightarrow n - 1$ et en utilisant (11.90), on trouve une autre relation de récurrence

$$H_{n+1} - 2q H_n + 2n H_{n-1} = 0 \quad (11.92)$$

Les polynômes d'Hermitte peuvent aussi s'obtenir par développement de Taylor de la fonction génératrice suivante:

$$e^{2q\xi - \xi^2} = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(q) \frac{\xi^n}{n!} \quad (11.93)$$

qui se démontre en utilisant la formule de Rodrigues (11.84). De plus, les polynômes d'Hermite sont orthogonaux dans le sens où

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dq e^{-q^2} H_m(q) H_n(q) = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{mn} \quad (11.94)$$

La parité des polynômes d'Hermite est

$$\hat{\Pi} H_n(q) = H_n(-q) = (-1)^n H_n(q) \quad (11.95)$$

de sorte que les fonctions propres (11.86) de l'oscillateur harmonique ont les parités

$$\hat{\Pi} \varphi_n(q) = \varphi_n(-q) = (-1)^n \varphi_n(q) \quad (11.96)$$

Les états propres de l'oscillateur harmonique ont des parités bien définies car $[\hat{H}, \hat{\Pi}] = 0$ comme pour une particule dans un puits carré infini.

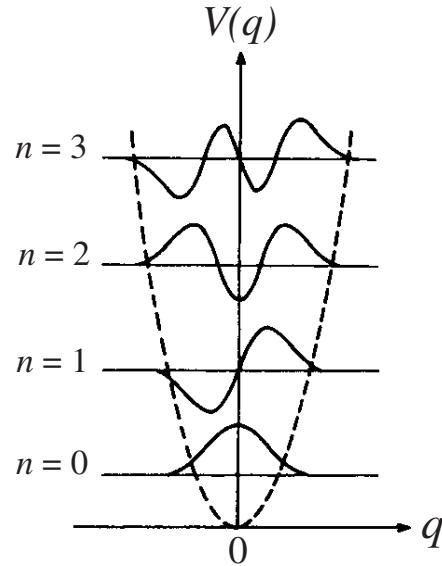


Fig. 11.6. Représentation des premières fonctions propres $\varphi_n(q)$ de l'oscillateur harmonique.

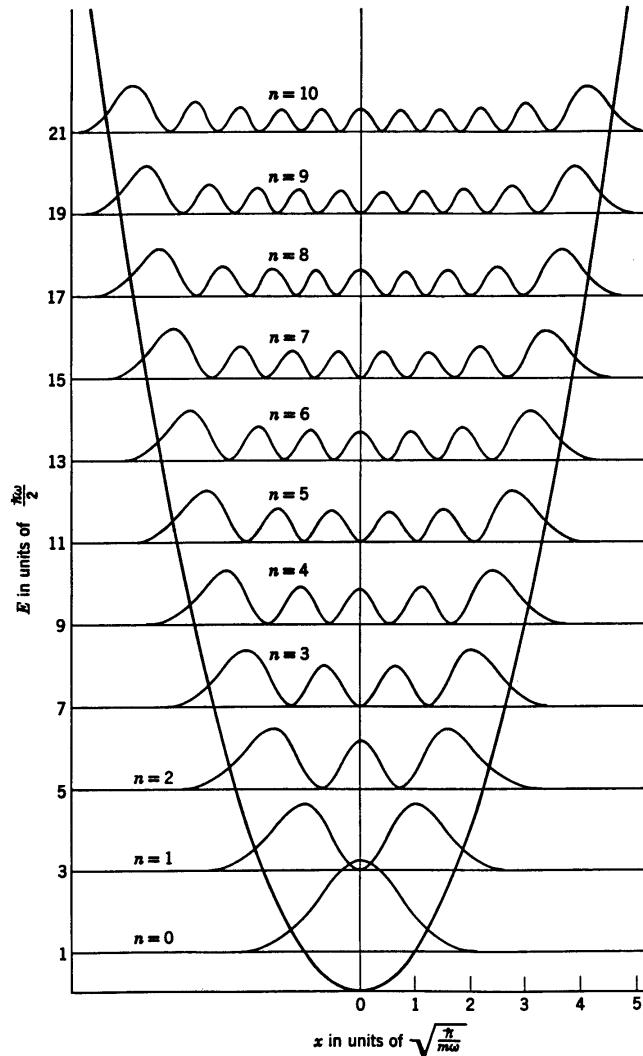


Fig. 11.7. Représentation des densités de probabilité $\mathcal{P}_n(q) = |\varphi_n(q)|^2$ correspondant aux premières fonctions propres de l'oscillateur harmonique.

Quelques unes des fonctions propres de l'oscillateur harmonique sont représentées sur la fig. 11.6 et les densités de probabilité correspondantes sur la fig. 11.7. On observe que l'état fondamental de l'oscillateur harmonique présente une distribution de probabilité gaussienne. Pour un tel paquet d'onde gaussien, la relation d'incertitude de Heisenberg est satisfaite par une égalité

$$\Delta q \Delta p = \frac{1}{2} \quad \text{pour } |0\rangle \quad (11.97)$$

car

$$\Delta q = \Delta p = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (11.98)$$

L'état fondamental d'un oscillateur harmonique minimise donc au mieux les incertitudes sur la position et l'impulsion.

On remarque sur la fig. 11.7 que la densité de probabilité des fonctions propres élevées augmente près des points de rebroussement pour le mouvement classique à une énergie équivalente à la valeur propre de l'état. Ce phénomène est encore plus apparent sur la fig. 11.8 qui montre la densité de probabilité de l'état $n = 25$.

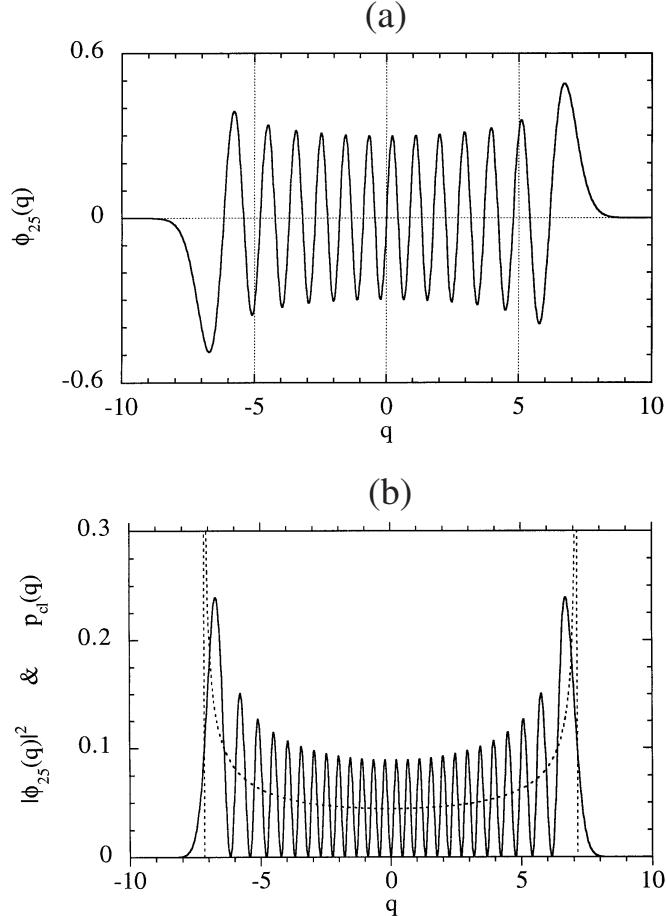


Fig. 11.8. (a) La fonction propre de l'état $n = 25$; (b) la densité de probabilité de cet état avec en pointillé la densité de probabilité classique $\mathcal{P}_{\text{cl}}(q)$ correspondante.

Ce phénomène s'explique par correspondance avec la mécanique classique. Si le mouvement était classique, la particule suivrait la trajectoire

$$q_{\text{cl}}(t) = \sqrt{\frac{2E}{\hbar\omega}} \sin(\omega t + \theta_0) \quad (11.99)$$

à l'énergie E de l'état quantique correspondant. Si nous effectuons une observation stroboscopique du mouvement à intervalles dt de temps, la particule se

trouverait avec la plus grande probabilité dans les régions où sa vitesse s'annule c'est-à-dire près des points de rebroussement en $q = \pm\sqrt{2E/\hbar\omega}$. La densité de probabilité de trouver la particule classique à une position donnée q peut se calculer en prenant la différentielle de (11.99) et en éliminant le temps pour obtenir

$$dt = \frac{dq}{\omega\sqrt{\frac{2E}{\hbar\omega} - q^2}} \quad (11.100)$$

Si on effectue N observations à intervalles réguliers pendant une demi-période on a $dt = \frac{T}{2N} = \frac{\pi}{N\omega}$ et la particule a une probabilité $\frac{1}{N}$ d'être observée dans l'intervalle $(q, q + dq)$ où dq est relié à dt par (11.100). Par conséquent, la densité de probabilité cherchée est donnée par $\frac{1}{Ndq} = \frac{\omega dt}{\pi dq}$, c'est-à-dire

$$\mathcal{P}_{\text{cl}}(q) = \frac{1}{\pi\sqrt{\frac{2E}{\hbar\omega} - q^2}} \quad (11.101)$$

Cette densité de probabilité classique diverge aux points de rebroussement de la trajectoire classique où la vitesse s'annule, ce qui explique pourquoi les densités de probabilité quantiques sont plus grandes près de ces points pour des nombres quantiques n élevés. On observe aussi sur la fig. 11.8 que la densité classique (11.101) passe à mi-hauteur des oscillations de la densité classique, ce qui s'explique par le fait que la densité classique est une sorte de moyenne de la densité quantique à travers les oscillations quantiques dont la période est de l'ordre de la longueur d'onde de de Broglie.

Au-delà des points de rebroussement, la fonction d'onde s'annule très rapidement car ces régions sont classiquement interdites. Comme le potentiel de l'oscillateur harmonique croît de manière quadratique à grande distance, la fonction d'onde décroît plus vite qu'exponentiellement comme une gaussienne.

11.2.7 Représentation d'impulsion

De manière tout-à-fait analogue, on peut obtenir les fonctions d'onde en représentation d'impulsion où l'opérateur de position est donné par $\hat{q} = i\frac{d}{dp}$, les opérateurs de descente et de montée par

$$\hat{a} = \frac{i}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{dp} + p \right) \quad (11.102)$$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{i}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{dp} - p \right) \quad (11.103)$$

et l'opérateur hamiltonien par

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} \left(p^2 - \frac{d^2}{dp^2} \right) \quad (11.104)$$

Par une construction analogue à celle de la sous-section précédente, la relation (11.69) montre que les fonctions d'onde sont de la forme

$$\tilde{\varphi}_n(p) = \langle p|n\rangle = \frac{(-i)^n}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} H_n(p) e^{-\frac{p^2}{2}} \quad (11.105)$$

qui ne sont rien d'autres que les transformées de Fourier des fonctions d'onde (11.88) de la représentation de position. On remarque que les fonctions d'onde sont de la même forme dans les deux représentations.

11.2.8 Les états cohérents

Les états cohérents se définissent comme les états propres de l'opérateur d'annihilation:

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \quad \text{pour } \alpha \in \mathbb{C} \quad (11.106)$$

On peut exprimer ces états sur la base des états propres du hamiltonien selon

$$|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle. \quad (11.107)$$

en remplaçant dans (11.106) on trouve la relation de récurrence

$$c_n = \frac{\alpha}{\sqrt{n}} c_{n-1} = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} c_0 \quad (11.108)$$

de sorte que

$$|\alpha\rangle = c_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = c_0 e^{\alpha \hat{a}^\dagger} |0\rangle \quad (11.109)$$

Le coefficient c_0 est fixé par la condition de normalisation

$$1 = \langle \alpha | \alpha \rangle = |c_0|^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = |c_0|^2 e^{|\alpha|^2} \quad (11.110)$$

Par conséquent, nous trouvons

$$c_0 = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \quad (11.111)$$

si on choisit une phase nulle par convention. Les états cohérents s'expriment donc sur la base des états propres de l'oscillateur harmonique par

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} e^{\alpha \hat{a}^\dagger} |0\rangle \quad (11.112)$$

Les états cohérents ne sont pas orthogonaux entre eux car

$$\langle \alpha | \alpha' \rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2} + \alpha^* \alpha' - \frac{|\alpha'|^2}{2}} \neq 0 \quad (11.113)$$

Néanmoins, ils forment une base complète de l'espace des états dans le sens où

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\text{Re}\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} d\text{Im}\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = \hat{I} \quad (11.114)$$

Cette relation de complétude se démontre comme suit

$$\frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{C}} d^2\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = \frac{1}{\pi} \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{|m\rangle}{\sqrt{m!}} \int_{\mathbb{C}} e^{-|\alpha|^2} \alpha^m \alpha^{*n} d^2\alpha \frac{\langle n|}{\sqrt{n!}} \quad (11.115)$$

avec $d^2\alpha = d\text{Re}\alpha d\text{Im}\alpha$. En posant $\alpha = r e^{i\theta}$, nous avons $d^2\alpha = r dr d\theta$ et

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{C}} e^{-|\alpha|^2} \alpha^m \alpha^{*n} d^2\alpha &= \int_0^\infty dr r \int_0^{2\pi} d\theta e^{-r^2} r^{m+n} e^{i(m-n)\theta} \\ &= 2\pi \delta_{mn} \int_0^\infty dr r^{2n+1} e^{-r^2} \\ &= \pi \delta_{mn} \int_0^\infty du u^n e^{-u} \\ &= \pi n! \delta_{mn} \end{aligned} \quad (11.116)$$

où l'on a effectué le changement de variable $u = r^2$. En substituant dans (11.115), on retrouve la relation de complétude des états eux-mêmes

$$\frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{C}} d^2\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = \sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle\langle n| = \hat{I} \quad (11.117)$$

C. Q. F. D.

Les états cohérents peuvent s'exprimer en représentation de position en utilisant la même méthode que pour trouver la fonction d'onde du fondamental dans la sous-section 11.2.6. On note par

$$\chi_\alpha(q) \equiv \langle q|\alpha \rangle \quad (11.118)$$

la fonction d'onde de l'état cohérent $|\alpha\rangle$. Comme l'opérateur d'annihilation est donné en représentation de position par (11.77), l'équation (11.106) se transforme en l'équation différentielle

$$\frac{d\chi_\alpha}{dq} + q \chi_\alpha = \alpha \sqrt{2} \chi_\alpha \quad (11.119)$$

dont la solution normalisée est

$$\chi_\alpha(q) = \frac{e^{-(\text{Im}\alpha)^2}}{\pi^{1/4}} e^{-\frac{1}{2}(q-\alpha\sqrt{2})^2}. \quad (11.120)$$

Il s'agit donc d'un paquet d'onde gaussien centré en

$$\langle q \rangle = \sqrt{2} \text{Re}\alpha \quad (11.121)$$

d'incertitude

$$\Delta q = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (11.122)$$

et modulé par une impulsion

$$\langle p \rangle = \sqrt{2} \text{Im}\alpha \quad (11.123)$$

d'incertitude

$$\Delta p = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (11.124)$$

Ces deux derniers résultats s'obtiennent en cherchant la fonction d'onde de l'état cohérent en représentation d'impulsion où l'équation (11.106) devient

$$\frac{d\tilde{\chi}_\alpha}{dp} + p \tilde{\chi}_\alpha = -i \alpha \sqrt{2} \tilde{\chi}_\alpha \quad (11.125)$$

d'après (11.102) et avec $\tilde{\chi}_\alpha(p) \equiv \langle p | \alpha \rangle$. La solution normalisée de (11.125) est

$$\tilde{\chi}_\alpha(p) = \frac{e^{-(Re\alpha)^2}}{\pi^{1/4}} e^{-\frac{1}{2}(p+i\alpha\sqrt{2})^2} \quad (11.126)$$

ce qui montre (11.123) et (11.124). Les états cohérents sont donc des états qui minimisent la relation d'incertitude de Heisenberg

$$\Delta q \Delta p = \frac{1}{2} \quad (11.127)$$

comme l'état propre fondamental mais dont la position et l'impulsion moyennes peuvent prendre cette fois-ci des valeurs arbitraires.

11.3 Oscillateur harmonique à plusieurs degrés de liberté

Comme expliqué dans l'introduction de ce chapitre, une molécule polyatomique en vibrations de faible amplitude autour d'une configuration d'équilibre stable peut être modélisée comme un oscillateur harmonique à plusieurs degrés de liberté en développant en série de Taylor le potentiel d'interaction entre les noyaux jusqu'aux termes quadratiques en les écarts par rapport à une configuration proche de l'équilibre.

De manière générale, le hamiltonien d'un tel oscillateur harmonique est de la forme

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^f A_{jk} \hat{P}_j \hat{P}_k + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^f B_{jk} \hat{Q}_j \hat{Q}_k + \sum_{j=1}^f C_j \hat{Q}_j \quad (11.128)$$

où A_{jk} , B_{jk} et C_j sont des coefficients intrinsèques au système et où \hat{Q}_j et \hat{P}_j sont des opérateurs de position et d'impulsion obéissant aux relations de commutation canoniques suivantes

$$[\hat{Q}_j, \hat{P}_k] = i\hbar \delta_{jk}, \quad [\hat{Q}_j, \hat{Q}_k] = 0, \quad [\hat{P}_j, \hat{P}_k] = 0 \quad (11.129)$$

Pour définir un oscillateur harmonique, on doit supposer que les coefficients A_{ij} forment une matrice réelle symétrique positive $f \times f$ et de même pour les coefficients B_{ij} .

11.3.1 Décomposition en modes normaux

On peut toujours décomposer le hamiltonien (11.128) en une somme d'oscillateurs harmoniques à un degré de liberté et découpés de la forme

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^f \hbar\omega_j \frac{\hat{p}_j^2 + \hat{q}_j^2}{2} + V_0 \quad (11.130)$$

où les fréquences angulaires ω_j et la constante V_0 doivent encore être déterminées. Le hamiltonien (11.130) est de la forme

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{p}}^T \cdot \boldsymbol{\Omega} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{1}{2} \hat{\mathbf{q}}^T \cdot \boldsymbol{\Omega} \cdot \hat{\mathbf{q}} + V_0 \quad (11.131)$$

où $\hat{\mathbf{q}}$ est le vecteur de composantes \hat{q}_j , $\hat{\mathbf{p}}$ celui de composantes \hat{p}_j et $\boldsymbol{\Omega}$ une matrice diagonale $f \times f$ telle que

$$\Omega_{jk} = \omega_j \delta_{jk} \quad (11.132)$$

Comme toutes les fréquences sont positives, $\omega_j > 0$, la matrice $\boldsymbol{\Omega}$ est positive. D'autre part le hamiltonien de départ (11.128) se réécrit comme

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{P}}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{P}} + \frac{1}{2} \hat{\mathbf{Q}}^T \cdot \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{Q}} + \hat{\mathbf{Q}}^T \cdot \mathbf{C} \quad (11.133)$$

où \mathbf{A} est la matrice $f \times f$ des coefficients A_{ij} , \mathbf{B} celle des coefficients B_{ij} et \mathbf{C} le vecteur des f coefficients C_j .

Pour réduire (11.133) à la forme (11.131), la première étape est de translater les positions $\hat{\tilde{\mathbf{Q}}} = \hat{\mathbf{Q}} - \mathbf{Q}_e$ en la position d'équilibre

$$\mathbf{Q}_e = -\mathbf{B}^{-1} \cdot \mathbf{C} \quad (11.134)$$

pour éliminer le terme linéaire en les positions. L'hamiltonien (11.133) se transforme en

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{P}}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{P}} + \frac{1}{2} \hat{\tilde{\mathbf{Q}}}^T \cdot \mathbf{B} \cdot \hat{\tilde{\mathbf{Q}}} + V_0 \quad (11.135)$$

avec

$$V_0 = -\frac{1}{2} \mathbf{C}^T \cdot \mathbf{B}^{-1} \cdot \mathbf{C} \quad (11.136)$$

Ensuite les fréquences angulaires ω_j des modes propres sont déterminées en résolvant les équations du mouvement d'Ehrenfest

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \langle \hat{\tilde{\mathbf{Q}}} \rangle = \mathbf{A} \cdot \langle \hat{\mathbf{P}} \rangle \\ \frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{P}} \rangle = -\mathbf{B} \cdot \langle \hat{\tilde{\mathbf{Q}}} \rangle \end{cases} \quad (11.137)$$

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \langle \hat{\tilde{\mathbf{Q}}} \rangle = \mathbf{A} \cdot \langle \hat{\mathbf{P}} \rangle \\ \frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{P}} \rangle = -\mathbf{B} \cdot \langle \hat{\tilde{\mathbf{Q}}} \rangle \end{cases} \quad (11.138)$$

Si on suppose que les solutions oscillent à la pulsation ω comme

$$\langle \hat{\tilde{\mathbf{Q}}} \rangle, \langle \hat{\mathbf{P}} \rangle \sim e^{i\omega t} \quad (11.139)$$

on obtient un système linéaire homogène qui admet une solution non-triviale ssi

$$\det(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} - \omega^2 \mathbf{I}) = 0 \quad (11.140)$$

Étant donné que la matrice \mathbf{A} est réelle, symétrique et positive, le déterminant caractéristique (11.140) peut se réécrire sous la forme

$$\det(\mathbf{A}^{1/2} \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{A}^{1/2} - \omega^2 \mathbf{I}) = 0 \quad (11.141)$$

Comme la matrice $\mathbf{A}^{1/2} \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{A}^{1/2}$ est réelle symétrique elle est diagonalisable avec une matrice orthogonale $f \times f$

$$\mathbf{O}^T \cdot \mathbf{O} = \mathbf{O} \cdot \mathbf{O}^T = \mathbf{I} \quad (11.142)$$

en une matrice qui contient le carré des fréquences angulaires de sorte que

$$\mathbf{A}^{1/2} \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{A}^{1/2} = \mathbf{O}^T \cdot \boldsymbol{\Omega}^2 \cdot \mathbf{O} \quad (11.143)$$

Cette relation permet de réécrire la matrice \mathbf{B} sous la forme

$$\mathbf{B} = \mathbf{A}^{-1/2} \cdot \mathbf{O}^T \cdot \boldsymbol{\Omega}^{1/2} \cdot \boldsymbol{\Omega} \cdot \boldsymbol{\Omega}^{1/2} \cdot \mathbf{O} \cdot \mathbf{A}^{-1/2} \quad (11.144)$$

D'autre part, la matrice \mathbf{A} peut se décomposer en

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}^{1/2} \cdot \mathbf{O}^T \cdot \boldsymbol{\Omega}^{-1/2} \cdot \boldsymbol{\Omega} \cdot \boldsymbol{\Omega}^{-1/2} \cdot \mathbf{O} \cdot \mathbf{A}^{1/2} \quad (11.145)$$

Ces décompositions permettent de transformer le hamiltonien (11.135) en le nouvel hamiltonien (11.131) en posant

$$\hat{\mathbf{q}} \equiv \hbar^{-1/2} \boldsymbol{\Omega}^{1/2} \cdot \mathbf{O} \cdot \mathbf{A}^{-1/2} \cdot (\hat{\mathbf{Q}} - \mathbf{Q}_e) \quad (11.146)$$

$$\hat{\mathbf{p}} \equiv \hbar^{-1/2} \boldsymbol{\Omega}^{-1/2} \cdot \mathbf{O} \cdot \mathbf{A}^{1/2} \cdot \hat{\mathbf{P}} \quad (11.147)$$

On vérifie que ces nouvelles variables de position et d'impulsion obéissent bien aux relations de commutation canoniques

$$[\hat{\mathbf{q}}, \hat{\mathbf{p}}^T] = i\hat{\mathbf{l}} \quad (11.148)$$

Ces variables (11.146) sont les coordonnées des modes propres de vibration du système encore appelés les **modes normaux**. Grâce à ces modes normaux, le hamiltonien prend la forme d'une somme d'oscillateurs harmoniques decouplés. C. Q. F. D.

11.3.2 Les valeurs propres et états propres

Ayant réduit le hamiltonien du système à la forme (11.130), nous pouvons introduire des opérateurs de descente

$$\hat{a}_j \equiv \frac{\hat{q}_j + i\hat{p}_j}{\sqrt{2}} \quad (11.149)$$

de montée \hat{a}_j^\dagger et des opérateurs de nombre de quanta

$$\hat{N}_j \equiv \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j \quad (11.150)$$

pour chaque oscillateur harmonique. Le hamiltonien (11.130) se réécrit sous la forme

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^f \hbar\omega_j \left(\hat{N}_j + \frac{1}{2} \right) + V_0 \quad (11.151)$$

On remarquera que l'ensemble des opérateurs $\{\hat{N}_j\}_{j=1}^f$ forment un ECOC pour le système. Les états propres de (11.151) sont donc des produits directs d'états propres définis à la section 11.2 pour chaque oscillateur

$$|n_1 n_2 n_3 \dots n_f\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_f\rangle \quad (11.152)$$

avec $n_j = 0, 1, 2, 3, \dots$ pour $j = 1, \dots, f$. Le ket (11.152) décrit un état avec n_1 quanta dans le mode normal No.1, n_2 quanta dans le mode normal No.2, etc ... Les états propres (11.152) forment une base orthonormée et complète de l'espace des états du système total et les valeurs propres correspondantes sont

$$E_{n_1 n_2 n_3 \dots n_f} = \sum_{j=1}^f \hbar\omega_j \left(n_j + \frac{1}{2} \right) + V_0 \quad (11.153)$$

de sorte que

$$\hat{H}|n_1 n_2 n_3 \dots n_f\rangle = E_{n_1 n_2 n_3 \dots n_f} |n_1 n_2 n_3 \dots n_f\rangle \quad (11.154)$$

On remarque que l'énergie du niveau fondamental n'est pas au minimum classique V_0 du potentiel mais à l'énergie

$$E_{000\dots 0} = \sum_{j=1}^f \frac{\hbar\omega_j}{2} + V_0 \quad (11.155)$$

où la somme des $\frac{\hbar\omega_j}{2}$ est appelée l'énergie du point zéro. En représentation de position, les fonctions propres sont

$$\langle q_1 q_2 q_3 \dots q_f | n_1 n_2 n_3 \dots n_f \rangle = \varphi_{n_1}(q_1) \varphi_{n_2}(q_2) \varphi_{n_3}(q_3) \dots \varphi_{n_f}(q_f) \quad (11.156)$$

où l'on retrouve les fonctions propres (11.88) pour chaque oscillateur. La figure 11.9 montre un exemple d'une telle fonction propre multidimensionnelle.

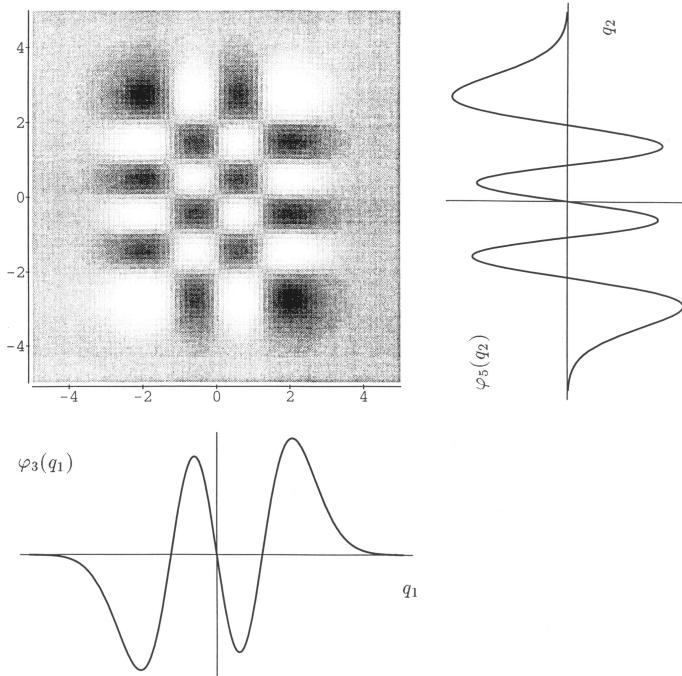


Fig. 11.9. Représentation de la fonction propre $\langle q_1 q_2 | n_1 = 3, n_2 = 5 \rangle = \varphi_3(q_1) \varphi_5(q_2)$ d'un oscillateur à deux degrés de liberté. La fonction propre bidimensionnelle est le produit des deux fonctions propres montrées sur les côtés.

11.3.3 Exemples

La méthode décrite ci-dessus s'applique à plusieurs exemples comme la vibration de molécules.

Une molécule non-linéaire contenant N atomes, possède $f = 3N - 6$ degrés de liberté de vibration car chaque atome possède 3 degrés de liberté mais il faut soustraire les 3 degrés de liberté de translation du centre de masse et les 3 degrés de liberté de rotation de la molécule dans son ensemble. Par contre, une molécule linéaire de N atomes possède $f = 3N - 5$ degrés de liberté de vibration. En effet, dans le cas d'une molécule linéaire, il suffit de deux angles (et non de trois) pour préciser l'orientation de la molécule car la rotation autour de son axe ne change pas son orientation.

Un exemple de molécule non-linéaire est la molécule d'eau H_2O qui possède $N = 3$ atomes et donc $f = 3N - 6 = 3$ degrés de liberté de vibration et autant de modes normaux. Les modes propres de cette molécule sont représentés sur la fig. 11.10. Dans l'approximation harmonique, les niveaux d'énergie de vibration de cette molécule non-linéaire sont

$$E_{n_1 n_2 n_3} = h\nu_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + h\nu_2 \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) + h\nu_3 \left(n_3 + \frac{1}{2} \right) + V_0 \quad (11.157)$$

avec $n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2, 3, \dots$. On notera la possibilité de corrections anharmoniques à cette approximation harmonique des niveaux d'énergie.

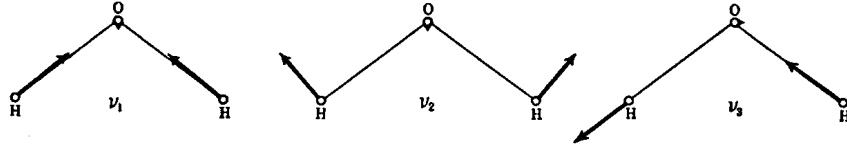


Fig. 11.10. Modes propres de la molécule d'eau. $\nu_1 = 3657.0 \text{ cm}^{-1}$ est le mode d'élargissement symétrique, $\nu_2 = 1594.7 \text{ cm}^{-1}$ le mode de pliage et $\nu_3 = 3755.7 \text{ cm}^{-1}$ le mode d'élargissement asymétrique. Les fréquences s'expriment en unité de longueur d'onde inverse [cm^{-1}].

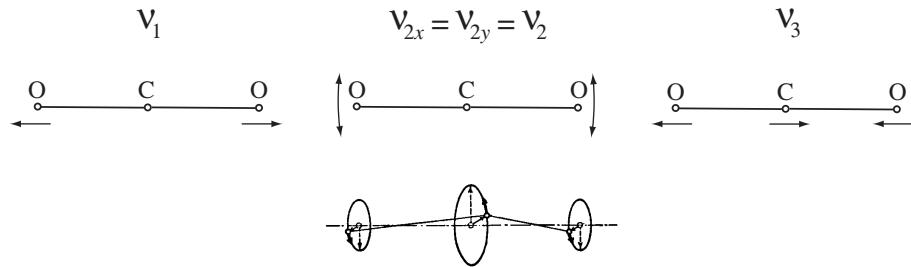


Fig. 11.11. Modes propres de la molécule de dioxyde de carbone. $\nu_1 = 1388.17 \text{ cm}^{-1}$ est le mode d'élargissement symétrique, $\nu_2 = 667.40 \text{ cm}^{-1}$ le mode de pliage qui est doublement dégénéré et $\nu_3 = 2349.16 \text{ cm}^{-1}$ le mode d'élargissement asymétrique. Le mode de pliage de cette molécule linéaire est doublement dégénéré car le pliage peut s'effectuer de manière indépendante dans les deux directions perpendiculaires à l'axe z de la molécule.

Un exemple de molécule linéaire est donné par le dioxyde de carbone CO_2 . Cette molécule triatomique ($N = 3$) possède $f = 3N - 5 = 4$ modes propres de vibration représentés sur la fig. 11.11. Dans l'approximation harmonique, les niveaux d'énergie de vibration sont donnés par

$$E_{n_1 n_{2x} n_{2y} n_3} = h\nu_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + h\nu_2 (n_{2x} + n_{2y} + 1) + h\nu_3 \left(n_3 + \frac{1}{2} \right) + V_0 \quad (11.158)$$

avec $n_1, n_{2x}, n_{2y}, n_3 = 0, 1, 2, 3, \dots$

Les niveaux d'énergie (11.157) et (11.158) des molécules d'eau et de dioxyde de carbone expliquent plusieurs des bandes d'absorption dans l'infrarouge par l'atmosphère terrestre (voir fig. 11.12).

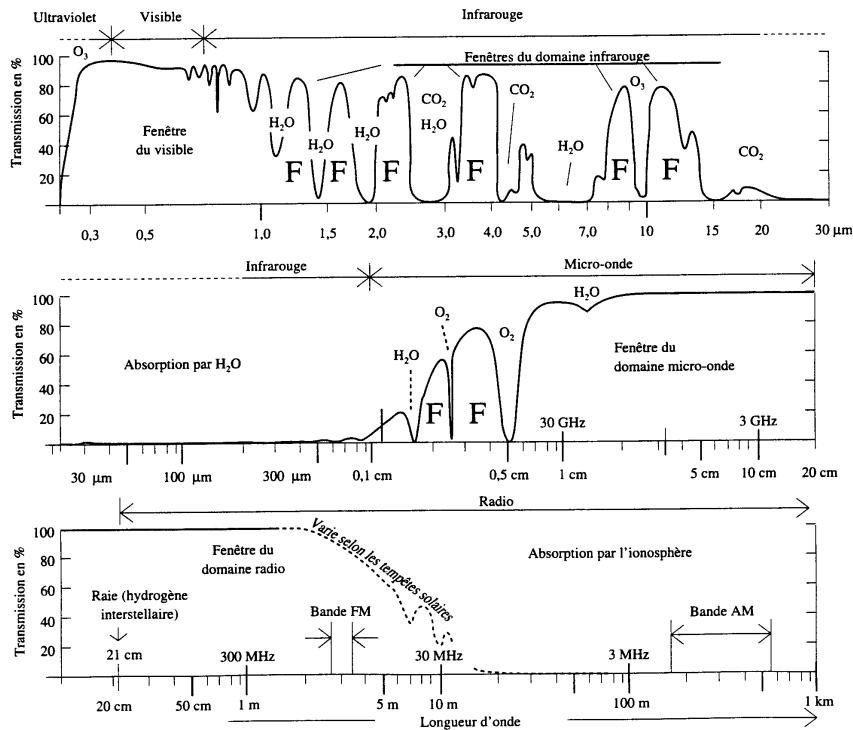


Fig. 11.12. Les fenêtres électromagnétiques de l'atmosphère terrestre. La figure montre le coefficient de transmission des ondes électromagnétiques en fonction de la longueur d'onde [tiré de D. C. Giancoli, *Physique générale 3: Ondes, optique et physique moderne* (De Boeck-Université, Bruxelles, 1993)].

Quand le nombre d'atomes devient très grand, les molécules deviennent des solides qui possèdent les mêmes modes de vibration. Ces modes de vibration propagent le son et la chaleur dans les solides. Les quanta de vibration d'un solide sont appelés les **phonons**.

Un autre exemple de système d'oscillateurs harmoniques est le champ électromagnétique. Les modes normaux du champ dans une cavité sont les modes propres de la cavité et les quanta du champ électromagnétique sont les **photons** introduits au chapitre 2. La particularité du champ électromagnétique est que son nombre de degrés de liberté est infini, ses fréquences propres pouvant être arbitrairement élevées. Néanmoins, la quantification du champ électromagnétique s'effectue par les méthodes décrites dans le présent chapitre et qui confirment les résultats du chapitre 2.

Exercices

- 11.1. Pour l'oscillateur harmonique à une dimension $\hat{H} = (\hbar\omega/2)(\hat{p}^2 + \hat{q}^2)$ avec $[\hat{q}, \hat{p}] = i$, utiliser les relations (11.67) et (11.68) pour représenter les opérateurs

\hat{A} suivants:

$$\begin{aligned}\hat{N} &= \hat{a}^\dagger \hat{a} \\ \hat{H} &\\ \hat{a} &\\ \hat{a}^\dagger &\\ \hat{x} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \\ \hat{p}_x &= i\sqrt{\frac{\mu\hbar\omega}{2}}(\hat{a}^\dagger - \hat{a}) \\ \hat{V} &= \frac{k}{2} \hat{x}^2\end{aligned}$$

sous la forme de matrices infinies comme

$$A = \begin{pmatrix} \langle 0|\hat{A}|0\rangle & \dots & \langle 0|\hat{A}|5\rangle & \dots \\ \vdots & \ddots & \vdots & \dots \\ \langle 5|\hat{A}|0\rangle & \dots & \langle 5|\hat{A}|5\rangle & \dots \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (11.159)$$

dont les éléments $\langle m|\hat{A}|n\rangle$ sont calculés sur la base des états propres $\{|n\rangle\}_{n=0}^\infty$ de l'oscillateur harmonique. Vérifier sur les premiers éléments des matrices x et p_x que

$$x p_x - p_x x = i \hbar 1. \quad (11.160)$$

- 11.2. Calculer les incertitudes sur les mesures de \hat{x} et de \hat{p}_x pour un oscillateur harmonique dans ses états propres $\{|n\rangle\}$. Pour lequel des états propres, le minimum de la relation d'incertitude d'Heisenberg est-il atteint? Que peut-on en déduire sur la fonction d'onde d'un tel état propre?
- 11.3. Pour les polynômes d'Hermite, dériver l'équation (11.90) en partant de l'équation aux valeurs propres de Schrödinger pour l'oscillateur harmonique et de la relation (11.88).
- 11.4. En transcrivant la relation (11.68) en représentation de position et en utilisant (11.88), dériver la relation (11.91) pour les polynômes d'Hermite $H_n(q)$.
- 11.5. En exprimant les relations (11.31), (11.67) et (11.68) en représentation de position et en utilisant (11.88), dériver la relation de récurrence (11.92) pour les polynômes d'Hermite $H_n(q)$.
- 11.6. En analogie avec le calcul des fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique à une dimension en représentation de position, obtenir les fonctions d'onde en représentation d'impulsion. Expliquer le résultat.

- 11.7. Une expérience de Franck et Hertz sur la molécule diatomique CO ($m_C = 12 m_u$ et $m_O = 15.995 m_u$) montre une progression d'états quantiques de vibration qui sont également espacés d'environ $\Delta E = 0.26$ eV. Estimer la constante de rappel agissant sur les atomes de cette molécule. Si un ressort harmonique et macroscopique avait cette constante de rappel sur quelle distance seriez-vous capable de l'étirer?
- 11.8. Le hamiltonien d'une chaîne harmonique de N atomes à une dimension est donné par

$$\hat{H} = \sum_{l=1}^N \left[\frac{\hat{p}_l^2}{2m} + \frac{\kappa_0}{2} \hat{x}_l^2 + \frac{\kappa}{2} (\hat{x}_l - \hat{x}_{l+1})^2 \right]. \quad (11.161)$$

Cette chaîne forme un cercle de sorte que l'on a les conditions de périodicité $\hat{x}_{N+1} = \hat{x}_1$ et $\hat{p}_{N+1} = \hat{p}_1$. Obtenir les équations du mouvement pour les valeurs moyennes des positions $\langle \hat{x}_l \rangle$. Résoudre ces équations en supposant

$$\langle \hat{x}_l \rangle \sim \exp(ikl) \exp(i\omega t), \quad (11.162)$$

où k est un paramètre qui doit être fixé par la condition de périodicité imposée aux positions. En déduire, les fréquences propres de vibration de la chaîne ainsi que les valeurs propres du hamiltonien.

Que se passe-t-il dans la limite où $\kappa_0 = 0$? Interpréter.

Dans les limites $N \rightarrow \infty$ et $\kappa_0 = 0$, interpréter le résultat en termes d'ondes acoustiques quantifiées. Quelle serait la vitesse du son sur cette chaîne?

- 11.9 Déterminer les valeurs propres d'énergie de l'opérateur hamiltonien (10.183) de l'exercice 10.2, ainsi que les fonctions propres correspondantes. Préciser le choix des coordonnées utilisées.

Chapitre 12

LE MOMENT CINETIQUE ORBITAL

Nous avons vu au chapitre 10 que l'invariance d'un système sous le groupe des translations spatiales implique la conservation de l'impulsion totale. Dans le présent chapitre, nous considérons l'invariance d'un système sous le groupe des rotations spatiales et ses conséquences.

12.1 Le groupe des rotations

Le groupe des rotations est l'ensemble des transformations linéaires de l'espace tridimensionnel \mathbb{R}^3 de la forme

$$\mathbf{r}' = \mathbf{O} \cdot \mathbf{r} \quad (12.1)$$

qui préservent la longueur des vecteurs:

$$\|\mathbf{r}'\| = \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2} = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = \|\mathbf{r}\| \quad (12.2)$$

Le carré de (12.2) se réécrit

$$\mathbf{r}'^2 = \mathbf{r}^T \cdot \mathbf{O}^T \cdot \mathbf{O} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{r}^T \cdot \mathbf{r} = \mathbf{r}^2 \quad (12.3)$$

ce qui montre que les matrices \mathbf{O} sont des matrices orthogonales 3×3

$$\mathbf{O}^T \cdot \mathbf{O} = \mathbf{O} \cdot \mathbf{O}^T = \mathbf{I} \quad (12.4)$$

du groupe $O(3)$. L'inverse d'une matrice orthogonale est donc donnée par la matrice transposée:

$$\mathbf{O}^{-1} = \mathbf{O}^T \quad (12.5)$$

Les rotations peuvent être paramétrées de plusieurs manières dont les deux suivantes:

- Une première paramétrisation parle d'une rotation d'un angle $0 \leq \eta \leq 2\pi$ autour de l'axe de rotation donné par le vecteur unité $\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ défini en termes de l'angle de longitude $0 \leq \phi \leq 2\pi$ compté

à partir de l'axe x et de l'angle de colatitude $0 \leq \theta < \pi$ (voir fig. 12.1a). Il faut donc 3 paramètres pour déterminer une rotation, à savoir les 3 angles (η, ϕ, θ) .

- Nous avons une deuxième paramétrisation possible en termes des trois angles d'Euler de la fig. 12.1b. La rotation qui amène le repère (x, y, z) sur le repère (x', y', z') peut se décomposer en trois rotations successives. La première rotation tourne les axes x et y d'un angle $0 \leq \alpha < 2\pi$ autour de l'axe z . La deuxième rotation bascule le repère d'un angle $0 \leq \beta < \pi$ autour de l'axe \tilde{x} intermédiaire. Cette rotation d'angle β amène l'axe z sur z' . Enfin, la troisième rotation d'un angle $0 \leq \gamma < 2\pi$ s'effectue autour du nouvel axe z' et amène l'axe \tilde{x} intermédiaire sur le nouvel axe x' . Ici aussi, il faut trois angles pour paramétriser une rotation tridimensionnelle.

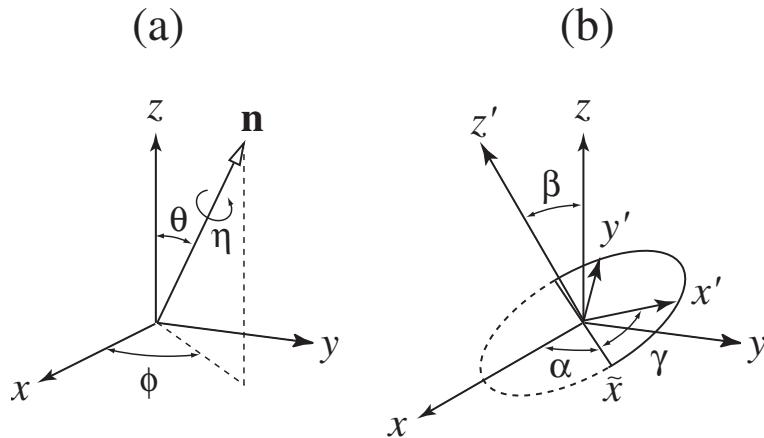


Fig. 12.1. (a) Paramétrisation d'une rotation en termes d'un angle de rotation η autour d'un axe de rotation \mathbf{n} . (b) Paramétrisation d'une rotation par les trois angles d'Euler (α, β, γ) .

Comme les paramètres varient de manière continue, le groupe des rotations $O(3)$ est un groupe de Lie. Cependant, nous avons ici affaire à un groupe compact étant donné que les paramètres varient sur un intervalle borné.

Considérons plus en détail une rotation d'un angle η autour de l'axe z . Supposons que cette rotation est active dans le sens où elle déplace les points de l'espace tridimensionnel en les tournant d'un angle η autour de l'axe z comme montré sur la fig. 12.2.

Si cette rotation applique le vecteur $\mathbf{r} = x \mathbf{e}_x + y \mathbf{e}_y + z \mathbf{e}_z$ sur le vecteur $\mathbf{r}' = x' \mathbf{e}_x + y' \mathbf{e}_y + z' \mathbf{e}_z$, leurs composantes sont reliées entre elles d'après

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \eta & -\sin \eta & 0 \\ \sin \eta & \cos \eta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (12.6)$$

Si nous considérons une rotation d'un angle η très petit, cette rotation s'écrit

$$\begin{cases} x' = x - \eta y + \mathcal{O}(\eta^2) \\ y' = y + \eta x + \mathcal{O}(\eta^2) \\ z' = z \end{cases} \quad (12.7)$$

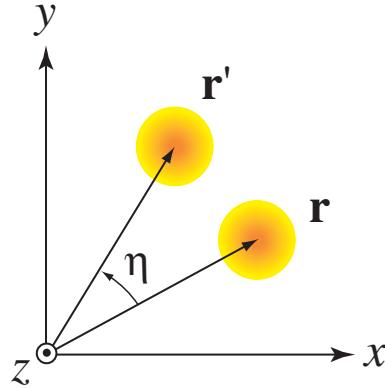


Fig. 12.2. Schéma d'une rotation active d'un angle η autour de l'axe z qui amène le vecteur \mathbf{r} sur le vecteur \mathbf{r}' .

12.2 Opérateur unitaire de rotation

On se pose la question de savoir comment une rotation active agit sur la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ d'une particule (sans spin) dans l'espace tridimensionnel. Si cette fonction d'onde est un paquet d'onde centré autour du point $\langle \mathbf{r} \rangle$ alors la fonction d'onde $\psi'(\mathbf{r})$ transformée par la rotation sera centrée autour du point $\langle \mathbf{r}' \rangle = \mathbf{O} \cdot \langle \mathbf{r} \rangle$. Par conséquent, la fonction d'onde transformée est donnée par

$$\psi'(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{O}^T \cdot \mathbf{r}) \equiv \hat{R}_{\mathbf{O}} \psi(\mathbf{r}) \quad (12.8)$$

ce qui définit un opérateur unitaire associé à la rotation \mathbf{O} . Il s'agit d'un opérateur unitaire pour la même raison que l'unitarité démontrée en (10.65):

$$\hat{R}_{\mathbf{O}}^\dagger \hat{R}_{\mathbf{O}} = \hat{R}_{\mathbf{O}} \hat{R}_{\mathbf{O}}^\dagger = \hat{I} \quad (12.9)$$

Pour la rotation (12.6), cet opérateur transforme la fonction d'onde d'après

$$\hat{R}_{\mathbf{O}} \psi(x, y, z) = \psi(x \cos \eta + y \sin \eta, -x \sin \eta + y \cos \eta, z) \quad (12.10)$$

Pour une rotation d'un angle η très petit nous pouvons développer la fonction d'onde en série de Taylor de η

$$\begin{aligned} \hat{R}_{\mathbf{O}} \psi(x, y, z) &= \psi(x + \eta y + \dots, y - \eta x + \dots, z) \\ &= \psi(x, y, z) + \eta(y \partial_x - x \partial_y) \psi + \mathcal{O}(\eta^2) \end{aligned} \quad (12.11)$$

ce qui montre que l'opérateur unitaire de rotation admet le développement

$$\hat{R}_O = \hat{I} + \eta(y\partial_x - x\partial_y) + \mathcal{O}(\eta^2) \quad (12.12)$$

Comme les dérivées par rapport aux positions sont proportionnelles aux composantes de l'opérateur d'impulsion, nous avons encore

$$\hat{R}_O = \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\eta(x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) + \mathcal{O}(\eta^2) \quad (12.13)$$

où l'on voit apparaître la composante z de l'opérateur de moment cinétique

$$\hat{\mathbf{L}} \equiv \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = \begin{vmatrix} \mathbf{e}_x & \mathbf{e}_y & \mathbf{e}_z \\ \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{vmatrix} = \mathbf{e}_x \hat{L}_x + \mathbf{e}_y \hat{L}_y + \mathbf{e}_z \hat{L}_z \quad (12.14)$$

Remarque: On peut réécrire le moment cinétique (12.14) sous la forme

$$\hat{L}_\alpha = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma \quad (12.15)$$

avec une convention de sommation sur les indices répétés et $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$. Le symbole $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ désigne les composantes du tenseur complètement antisymétrique à trois dimensions:

$$\epsilon_{\alpha\beta\gamma} = \begin{cases} +1 & \text{si } \alpha\beta\gamma = xyz \text{ ou une permutation cyclique de } xyz \\ -1 & \text{si } \alpha\beta\gamma = zyx \text{ ou une permutation cyclique de } zyx \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad (12.16)$$

Ce tenseur a la propriété utile:

$$\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \epsilon_{\gamma\mu\nu} = \delta_{\alpha\mu} \delta_{\beta\nu} - \delta_{\alpha\nu} \delta_{\beta\mu} \quad (12.17)$$

ce qui est l'identité tensorielle équivalente à la relation connue

$$\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})\mathbf{b} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\mathbf{c} \quad (12.18)$$

pour des vecteurs tridimensionnels quelconques \mathbf{a}, \mathbf{b} et \mathbf{c} .

Ces composantes du moment cinétique sont donc données par

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \quad (12.19)$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \quad (12.20)$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \quad (12.21)$$

Le résultat (12.13) montre que

$$\hat{R}_O = \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\eta \hat{L}_z + \mathcal{O}(\eta^2) \quad (12.22)$$

d'où on déduit que

$$\hat{R}_O = e^{-\frac{i}{\hbar}\eta \hat{L}_z} \quad (12.23)$$

pour une rotation autour de l'axe z . Les équations (12.22) et (12.23) sont équivalentes car (12.22) découle de (12.23) pour η petit et qu'une rotation d'angle η se compose de M rotations d'angles $\frac{\eta}{M}$ selon

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \left(\hat{I} - \frac{i}{\hbar} \frac{\eta}{M} \hat{L}_z \right)^M = e^{-\frac{i}{\hbar}\eta \hat{L}_z} \quad (12.24)$$

Pour une rotation d'un angle η autour d'un axe quelconque \mathbf{n} , il suffit de remplacer \hat{L}_z par $\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{L}}$ de sorte que l'on trouve l'expression générale d'un opérateur unitaire de rotation O :

$$\hat{R}_O = e^{-\frac{i}{\hbar}\eta \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{L}}} \quad (12.25)$$

Les opérateurs hermitiens des trois composantes du moment cinétique apparaissent comme les trois générateurs du groupe de Lie des rotations tridimensionnelles.

12.3 Symétrie de rotation et conservation du moment cinétique

Il existe entre les rotations et le moment cinétique un lien semblable à celui qui existe entre les translations spatiales et l'impulsion totale car nous avons le résultat fondamental:

Si un système est invariant sous toutes les rotations de $O(3)$, alors le moment cinétique est une constante du mouvement.

L'invariance du système sous le groupe de Lie des rotations se traduit par le diagramme commutatif

$$\begin{array}{ccc} |\Psi_{t_0}\rangle & \xrightarrow{\hat{U}(t,t_0)} & |\Psi_t\rangle = \hat{U}(t,t_0)|\Psi_{t_0}\rangle \\ \hat{R}_O \downarrow & & \downarrow \hat{R}_O \\ \hat{R}_O|\Psi_{t_0}\rangle & \xrightarrow{\hat{U}(t,t_0)} & \hat{U}(t,t_0)\hat{R}_O|\Psi_{t_0}\rangle = \hat{R}_O\hat{U}(t,t_0)|\Psi_{t_0}\rangle \end{array} \quad (12.26)$$

où $\hat{U}(t,t_0)$ est l'opérateur d'évolution temporelle donné par (8.234) et \hat{R}_O par (12.25). Ce diagramme commutatif signifie que, si le système possède l'invariance rotationnelle, ses opérateurs d'évolution temporelle commutent avec les opérateurs de rotation:

$$[\hat{U}(t,t_0), \hat{R}_O] = 0 \quad (12.27)$$

pour tous les temps t_0 et t et pour toutes les rotations \mathbf{O} . Si on développe le commutateur (12.23) en série de Taylor des paramètres continus des groupes de translations spatiales et de rotations on trouve

$$\left[\hat{I} - \frac{i}{\hbar} \hat{H} \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2), \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \eta \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{L}} + \mathcal{O}(\eta^2) \right] = 0 \quad (12.28)$$

c'est-à-dire

$$[\hat{H}, \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{L}}] = 0 \quad (12.29)$$

quel que soit l'axe \mathbf{n} de rotation. Par conséquent, le hamiltonien du système doit commuter avec chacune des composantes du moment cinétique:

$$[\hat{H}, \hat{L}_x] = [\hat{H}, \hat{L}_y] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \quad (12.30)$$

et le moment cinétique est donc une constante du mouvement

$$\frac{d}{dt} \langle \psi_t | \hat{\mathbf{L}} | \psi_t \rangle = 0 \quad (12.31)$$

C. Q. F. D.

Cette propriété s'applique notamment aux systèmes de particules interagissant par des forces centrales. Pour un système de plusieurs particules, les forces sont centrales si le potentiel est de la forme

$$\hat{V} = \sum_{1 \leq a < b \leq N} v(\|\hat{\mathbf{r}}_a - \hat{\mathbf{r}}_b\|) \quad (12.32)$$

où $v(r)$ est une fonction de la seule distance radiale entre les particules. Pour un système de deux particules, la force d'interaction est centrale si le hamiltonien relatif est

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(\|\hat{\mathbf{r}}\|) \quad (12.33)$$

où

$$\|\hat{\mathbf{r}}\| = \sqrt{\hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2} \quad (12.34)$$

Dans ce cas, nous avons la propriété:

Si la force d'interaction est centrale, alors le moment cinétique est une constante du mouvement.

Cette propriété est une conséquence de la propriété d'invariance de ce système sous les rotations. En effet, si la force d'interaction est centrale, alors le hamiltonien prend la forme (12.33). Le terme d'énergie cinétique est un scalaire car seul y apparaît la longueur $\|\hat{\mathbf{p}}\|$ du vecteur d'impulsion $\hat{\mathbf{p}}$ et la norme réduite μ est une constante scalaire. Le terme d'énergie potentielle est aussi un scalaire car la fonction d'énergie potentielle ne dépend que de la longueur $\|\hat{\mathbf{r}}\|$ du vecteur de

position. Comme les rotations laissent invariantes les longueurs des vecteurs, il en est de même pour les énergies cinétique et potentielle et donc pour le hamiltonien lui-même. Pour confirmer ce raisonnement, nous pouvons vérifier que les commutateurs (12.30) s'annulent identiquement

$$[\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}] = \frac{1}{2\mu} [\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{p}}^2] + [\hat{\mathbf{L}}, V(\|\hat{\mathbf{r}}\|)] = 0 \quad (12.35)$$

car

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{\mathbf{p}}^2] = \hat{p}_\beta [\hat{L}_\alpha, \hat{p}_\beta] + [\hat{L}_\alpha, \hat{p}_\beta] \hat{p}_\beta \quad (12.36)$$

et

$$\begin{aligned} [\hat{L}_\alpha, \hat{p}_\beta] &= \epsilon_{\alpha\mu\nu} [\hat{r}_\mu \hat{p}_\nu, \hat{p}_\beta] \\ &= \epsilon_{\alpha\mu\nu} \hat{r}_\mu \underbrace{[\hat{p}_\nu, \hat{p}_\beta]}_{=0} + \epsilon_{\alpha\mu\nu} \underbrace{[\hat{r}_\mu, \hat{p}_\beta]}_{=i\hbar\delta_{\mu\beta}} \hat{p}_\nu \\ &= i\hbar\epsilon_{\alpha\beta\nu} \hat{p}_\nu \end{aligned} \quad (12.37)$$

et donc

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{\mathbf{p}}^2] = i\hbar\epsilon_{\alpha\beta\nu} (\hat{p}_\beta \hat{p}_\nu + \hat{p}_\nu \hat{p}_\beta) = 0 \quad (12.38)$$

puisque $\epsilon_{\alpha\beta\nu}$ est antisymétrique en les indices β et ν tandis que le tenseur avec lequel il se contracte est symétrique.

En représentation de position, le commutateur avec l'énergie potentielle dans (12.35) donne la condition

$$\hat{\mathbf{L}}V(\|\mathbf{r}\|) = 0 \quad (12.39)$$

ou encore

$$\mathbf{r} \times \nabla V(\|\mathbf{r}\|) = 0. \quad (12.40)$$

Cette condition est vérifiée aussi car

$$\nabla V(\|\mathbf{r}\|) = \frac{dV}{dr}(r) \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (12.41)$$

et que $\mathbf{r} \times \mathbf{r} = 0$. C. Q. F. D.

Ces résultats se généralisent à des systèmes à plusieurs particules en remplaçant le moment cinétique de la seule particule par le moment cinétique de toutes les particules. Il existe donc un lien très fondamental entre le moment cinétique et la symétrie rotationnelle d'un système quantique.

12.4 L'opérateur de moment cinétique et ses commutateurs

Les trois composantes (12.19)-(12.21) du moment cinétique ont la particularité de ne pas commuter entre elles car

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \quad (12.42)$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x \quad (12.43)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y \quad (12.44)$$

ce qui se réécrit sous la forme compacte

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{L}_\beta] = i\hbar\epsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{L}_\gamma \quad (12.45)$$

avec une convention de sommation sur les indices répétés.

La non-commutativité des trois générateurs du groupe des rotations implique que ce groupe de Lie est non-abélien. La conséquence est qu'une rotation autour de x suivie d'une rotation autour de y n'aboutit pas au même résultat de la rotation autour de y effectuée avant celle autour de x .

Par contre, les trois composantes du moment cinétique commuteront toujours avec un opérateur qui est un scalaire dans l'espace physique tridimensionnel comme par exemple le carré du moment cinétique:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (12.46)$$

On peut en effet vérifier que

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_\alpha] = 0 \quad \text{pour } \alpha = x, y, z \quad (12.47)$$

La non-commutativité des composantes du moment cinétique nous montre aussi qu'il est impossible de trouver des états propres qui soient communs à ces trois composantes. Il est cependant possible de construire des états propres communs à $\hat{\mathbf{L}}^2$ et à l'une quelconque des trois composantes \hat{L}_α , par exemple \hat{L}_z pour fixer les idées:

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z] = 0 \quad (12.48)$$

Il est intéressant d'introduire ici des *opérateurs de montée et de descente*

$$\hat{L}_\pm \equiv \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y = \hat{L}_\mp^\dagger \quad (12.49)$$

qui sont appelés à jouer pour le moment cinétique un rôle analogue aux opérateurs de montée et de descente pour l'oscillateur harmonique étudié au chapitre 11. Des calculs directs utilisant les commutateurs (12.42)-(12.44) montrent que

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm\hbar\hat{L}_\pm \quad (12.50)$$

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hbar\hat{L}_z \quad (12.51)$$

et que

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_\pm] = 0 \quad (12.52)$$

Ces relations de commutation sont utiles pour le calcul des valeurs propres et des états propres du moment cinétique. Les opérateurs de montée et de descente permettent notamment de réécrire le carré (12.46) du moment cinétique sous les formes alternatives

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \frac{1}{2}(\hat{L}_+\hat{L}_- + \hat{L}_-\hat{L}_+) + \hat{L}_z^2 \quad (12.53)$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_-\hat{L}_+ + \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z \quad (12.54)$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_+\hat{L}_- + \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z \quad (12.55)$$

12.5 Les valeurs propres et les états propres du moment cinétique

La discussion de la section précédente montre qu'il est impossible de trouver des états propres communs aux trois composantes du moment cinétique à cause de la non-commutativité du groupe des rotations tridimensionnelles révélée par les relations (12.42)-(12.44). Par contre, il est possible de trouver des états propres communs au carré du vecteur de moment cinétique et à une de ses composantes comme par exemple la composante z . On dira que z est l'axe de quantification du moment cinétique. Ce choix est arbitraire et pourra être modifié par la suite sans changer les résultats en effectuant une rotation des états propres qui mène l'axe z sur un nouvel axe de quantification.

Le problème aux valeurs propres du moment cinétique est donc posé par les équations:

$$\hat{\mathbf{L}}^2|\lambda, \mu\rangle = \hbar^2\lambda|\lambda, \mu\rangle \quad (12.56)$$

$$\hat{L}_z|\lambda, \mu\rangle = \hbar\mu|\lambda, \mu\rangle \quad (12.57)$$

Etant donné que ces deux opérateurs sont hermitiens, λ et μ sont des nombres réels. $\hbar^2\lambda$ est la valeur propre de $\hat{\mathbf{L}}^2$, tandis que $\hbar\mu$ est la valeur propre de \hat{L}_z . On a choisi les nombres λ et μ comme des nombres sans unité physique car \hbar a les unités du moment cinétique.

La première étape de la recherche des valeurs propres λ et μ consiste à montrer que les opérateurs de montée et de descente (12.49) augmentent ou diminuent le nombre μ d'une unité:

$$\hat{L}_+|\lambda, \mu\rangle \propto |\lambda, \mu + 1\rangle \quad (12.58)$$

$$\hat{L}_-|\lambda, \mu\rangle \propto |\lambda, \mu - 1\rangle \quad (12.59)$$

Pour démontrer ces relations, il faut tester la valeur propre de l'état $\hat{L}_\pm|\lambda, \mu\rangle$ en lui appliquant l'opérateur \hat{L}_z et en utilisant les relations de commutation (12.50)

$$\begin{aligned}\hat{L}_z \hat{L}_\pm |\lambda, \mu\rangle &= \hat{L}_\pm \underbrace{\hat{L}_z |\lambda, \mu\rangle}_{=} \pm \hbar \hat{L}_\pm |\lambda, \mu\rangle \\ &= \hat{L}_\pm \overbrace{\hbar \mu |\lambda, \mu\rangle}^{} \pm \hbar \hat{L}_\pm |\lambda, \mu\rangle \\ &= \hbar(\mu \pm 1) \hat{L}_\pm |\lambda, \mu\rangle\end{aligned}\quad (12.60)$$

C. Q. F. D.

Ensuite, il faut connaître l'intervalle des valeurs possibles pour le nombre μ . Dans ce but, nous utiliserons les équations (12.54) et (12.55) dont on calcule les valeurs moyennes sur les états propres:

$$\langle \lambda, \mu | \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z | \lambda, \mu \rangle = \langle \lambda, \mu | \hat{L}_- \hat{L}_+ | \lambda, \mu \rangle = \|\hat{L}_+ | \lambda, \mu \rangle\|^2 \quad (12.61)$$

$$\langle \lambda, \mu | \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar L_z | \lambda, \mu \rangle = \langle \lambda, \mu | \hat{L}_+ \hat{L}_- | \lambda, \mu \rangle = \|\hat{L}_- | \lambda, \mu \rangle\|^2 \quad (12.62)$$

En utilisant les équations aux valeurs propres (12.56) et (12.57), les équations (12.61) et (12.62) deviennent:

$$\hbar^2(\lambda - \mu^2 - \mu) \| | \lambda, \mu \rangle \|^2 = \| \hat{L}_+ | \lambda, \mu \rangle \|^2 \geq 0 \quad (12.63)$$

$$\hbar^2(\lambda - \mu^2 + \mu) \| | \lambda, \mu \rangle \|^2 = \| \hat{L}_- | \lambda, \mu \rangle \|^2 \geq 0 \quad (12.64)$$

Comme les normes des états propres sont toujours positives, on en déduit les inégalités suivantes:

$$\lambda \geq \mu(\mu + 1) \quad (12.65)$$

$$\lambda \geq \mu(\mu - 1) \quad (12.66)$$

La figure 12.3 montre le domaine du plan des nombres λ et μ qui est délimité par les inégalités (12.65) et (12.66).

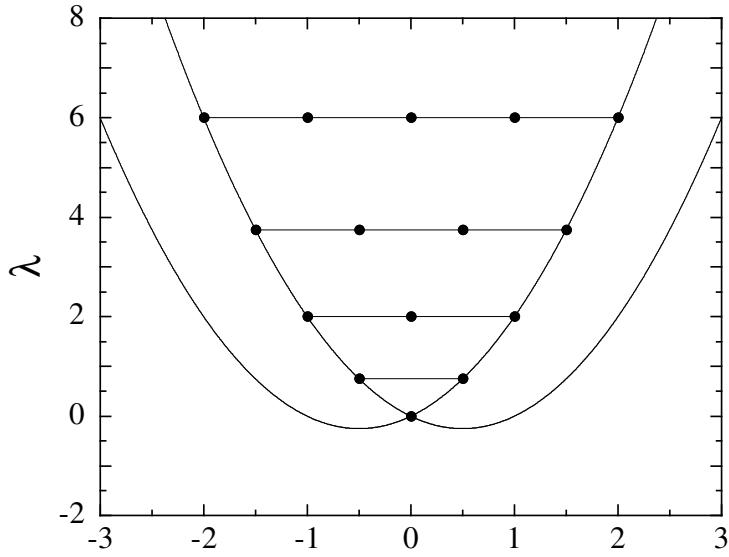


Fig. 12.3. Domaine du plan des nombres λ et μ qui est délimité par les inégalités (12.65) et (12.66).

Ce domaine est à l'intersection des régions internes à deux paraboles. Le domaine hachuré sur la figure 12.3 est délimité par les arcs de paraboles $\pm\mu_\lambda$ avec

$$\mu_\lambda = -\frac{1}{2} + \sqrt{\lambda + \frac{1}{4}} \quad \text{pour } \lambda > 0 \quad (12.67)$$

qui est la racine de

$$\lambda = \mu_\lambda(\mu_\lambda + 1) \quad (12.68)$$

Les valeurs $\pm\mu_\lambda$ sont donc les valeurs extrémiales possibles pour le nombre μ qui doit vérifier l'inégalité

$$-\mu_\lambda \leq \mu \leq +\mu_\lambda \quad (12.69)$$

La relation (12.63) nous montre que l'égalité est celle atteinte dans l'éq. (12.65) sous la condition

$$\|\hat{L}_+|\lambda, +\mu_\lambda\rangle\|^2 = 0 \quad (12.70)$$

qui implique

$$\hat{L}_+|\lambda, +\mu_\lambda\rangle = 0 \quad (12.71)$$

De même, la relation (12.64) implique que

$$\hat{L}_-|\lambda, -\mu_\lambda\rangle = 0 \quad (12.72)$$

Or les états $|\lambda, -\mu_\lambda\rangle$ et $|\lambda, +\mu_\lambda\rangle$ doivent être reliés par un nombre entier d'applications de l'opérateur de montée d'après (12.58) [ou de descente d'après (12.59)].

$$\exists n \in \mathbb{N}^+ : \quad \hat{L}_+^n|\lambda, -\mu_\lambda\rangle = |\lambda, +\mu_\lambda\rangle \quad (12.73)$$

Si ce n'était pas le cas, il existerait un entier n suffisamment grand qui ferait sortir du domaine permis de la fig. 12.3 et, au-delà de ce domaine, tous les états possibles se réduisent au vecteur nul de l'espace des états sinon les relations (12.63) et (12.64) seraient contradictoires. Ce raisonnement nous amène à la conclusion que l'intervalle des valeurs permises pour μ doit être un nombre entier n . Ainsi l'éq. (12.73) implique que

$$\exists n \in \mathbb{N}^+ : \quad \mu_\lambda = \frac{n}{2} \quad (12.74)$$

et d'après (12.68) nous trouvons que

$$\lambda = \frac{n}{2} \left(\frac{n}{2} + 1 \right) \quad (12.75)$$

Nous verrons dans une section suivante du présent chapitre que les valeurs impaires de l'entier n ne sont pas permises pour le moment cinétique orbital. Dans le cas particulier où n est pair,¹ nous posons

$$n = 2l \quad \text{avec} \quad l \in \mathbb{N}^+ \quad (12.76)$$

de sorte que $\lambda = l(l + 1)$ et $\mu = m$ sont des entiers. Les nombres quantiques du moment cinétique orbital prennent les valeurs

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (12.77)$$

$$-l \leq m \leq +l \quad (12.78)$$

Nous obtenons ainsi le résultat fondamental que les états propres du moment cinétique orbital sont

$$\hat{\mathbf{L}}^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l + 1) |l, m\rangle \quad \text{avec} \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (12.79)$$

$$\hat{L}_z |l, m\rangle = \hbar m |l, m\rangle \quad \text{avec} \quad m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l \quad (12.80)$$

Ces états propres forment une base orthonormée et complète:

$$\langle l', m' | l, m \rangle = \delta_{ll'} \delta_{m'm} \quad (12.81)$$

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} |l, m\rangle \langle l, m| = \hat{I} \quad (12.82)$$

¹Nous reporterons le lecteur au chapitre 14 pour la discussion du moment cinétique général.

Quand on agit avec les opérateurs de montée et de descente sur les états propres, les relations (12.58) et (12.59) montrent que

$$\hat{L}_\pm |\lambda, \mu\rangle = c_\pm |\lambda, \mu \pm 1\rangle \quad (12.83)$$

où les coefficients c_\pm sont fixés par les éqs. (12.63) et (12.64)

$$\begin{aligned} \|\hat{L}_\pm |\lambda, \mu\rangle\|^2 &= |c_\pm|^2 \\ &= \hbar^2 [\lambda - \mu(\mu \pm 1)] \end{aligned} \quad (12.84)$$

si on suppose que les états propres sont normalisés. Si on choisit la convention que les coefficients c_\pm sont réels et non-négatifs on trouve que

$$\hat{L}_\pm |\lambda, \mu\rangle = \hbar \sqrt{\lambda - \mu(\mu \pm 1)} |\lambda, \mu \pm 1\rangle \quad (12.85)$$

Pour les états propres du moment cinétique orbital, nous avons donc

$$\boxed{\hat{L}_\pm |l, m\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} |l, m \pm 1\rangle} \quad (12.86)$$

avec $\| |l, m\rangle \| = 1$. On remarquera que ces relations donnent la manière selon laquelle les autres composantes \hat{L}_x et \hat{L}_y du moment cinétique agissent sur les états propres en vertu des définitions (12.49).

12.6 Le moment orbital en coordonnées sphériques

En coordonnées sphériques, la position d'une particule est donnée par

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad (12.87)$$

en termes de la distance radiale r , de l'angle $0 \leq \theta < \pi$ de colatitude, et de l'angle $0 \leq \phi < 2\pi$ de longitude. On peut introduire une base de vecteurs orthonormaux associés à ces trois coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) . Ces vecteurs unités pointent chacun dans la direction où la coordonnée sphérique correspondante s'incrémenter comme montré sur la fig. 12.4.

$$\mathbf{e}_r = \sin \theta \cos \phi \mathbf{e}_x + \sin \theta \sin \phi \mathbf{e}_y + \cos \theta \mathbf{e}_z \quad (12.88)$$

$$\mathbf{e}_\theta = \cos \theta \cos \phi \mathbf{e}_x + \cos \theta \sin \phi \mathbf{e}_y - \sin \theta \mathbf{e}_z \quad (12.89)$$

$$\mathbf{e}_\phi = -\sin \phi \mathbf{e}_x + \cos \phi \mathbf{e}_y \quad (12.90)$$

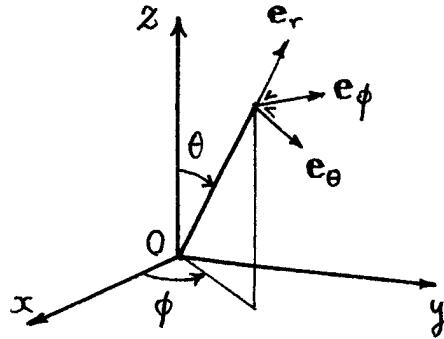


Fig. 12.4. Définition des coordonnées sphériques (12.87) et de la base orthonormée des vecteurs (12.88)-(12.90) associés.

Le gradient de la fonction d'onde peut se calculer dans chacune des directions (12.88)-(12.90) en notant qu'un incrément Δr de la distance radiale crée un déplacement $\Delta r \mathbf{e}_r$, qu'un incrément $\Delta\theta$ de l'angle de colatitude crée un déplacement $r\Delta\theta \mathbf{e}_\theta$ et qu'un incrément $\Delta\phi$ de l'angle de longitude crée un déplacement $r \sin \theta \Delta\phi \mathbf{e}_\phi$. On obtient donc

$$\mathbf{e}_r \cdot \nabla \psi = \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{\psi(r + \Delta r, \theta, \phi) - \psi(r, \theta, \phi)}{\Delta r} = \frac{\partial \psi}{\partial r} \quad (12.91)$$

$$\mathbf{e}_\theta \cdot \nabla \psi = \lim_{\Delta\theta \rightarrow 0} \frac{\psi(r, \theta + \Delta\theta, \phi) - \psi(r, \theta, \phi)}{r \Delta\theta} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \quad (12.92)$$

$$\mathbf{e}_\phi \cdot \nabla \psi = \lim_{\Delta\phi \rightarrow 0} \frac{\psi(r, \theta, \phi + \Delta\phi) - \psi(r, \theta, \phi)}{r \sin \theta \Delta\phi} = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \quad (12.93)$$

Par conséquent, le gradient s'écrit en coordonnées sphériques sous la forme

$$\nabla \psi = \mathbf{e}_r \frac{\partial \psi}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \quad (12.94)$$

L'opérateur de moment cinétique orbital devient donc:

$$\hat{\mathbf{L}} = -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla = -i\hbar r \mathbf{e}_r \times \left(\mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (12.95)$$

Comme, $\mathbf{e}_r \times \mathbf{e}_r = 0$, $\mathbf{e}_r \times \mathbf{e}_\theta = \mathbf{e}_\phi$ et $\mathbf{e}_r \times \mathbf{e}_\phi = -\mathbf{e}_\theta$, nous obtenons le résultat

$$\hat{\mathbf{L}} = i\hbar \left(\mathbf{e}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} - \mathbf{e}_\phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (12.96)$$

ce qui montre que l'opérateur de moment cinétique orbital n'agit pas sur la distance radiale r , mais agit seulement sur la partie angulaire de la fonction d'onde comme on aurait pu s'y attendre. En décomposant (12.96) en les trois coordonnées cartésiennes d'après (12.88)-(12.90) nous obtenons:

$$\hat{L}_x = -i\hbar(-\sin\phi\partial_\theta - \cot\theta\cos\phi\partial_\phi) \quad (12.97)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar(+\cos\phi\partial_\theta - \cot\theta\sin\phi\partial_\phi) \quad (12.98)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\partial_\phi \quad (12.99)$$

Les opérateurs de montée et de descente s'écrivent donc

$$\hat{L}_\pm = -i\hbar e^{\pm i\phi} (\pm i\partial_\theta - \cot\theta\partial_\phi) \quad (12.100)$$

tandis que le carré du moment cinétique prend la forme

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta}\partial_\theta(\sin\theta\partial_\theta) + \frac{1}{\sin^2\theta}\partial_\phi^2 \right] \quad (12.101)$$

ce qui peut se réécrire comme

$$\boxed{\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \hat{\mathcal{L}}} \quad (12.102)$$

en termes de l'*opérateur legendrien*

$$\boxed{\hat{\mathcal{L}} \equiv \frac{1}{\sin\theta}\partial_\theta(\sin\theta\partial_\theta) + \frac{1}{\sin^2\theta}\partial_\phi^2} \quad (12.103)$$

12.7 Les harmoniques sphériques

Ces harmoniques sphériques sont les fonctions propres $Y_{lm}(\theta, \phi)$ du moment cinétique orbital

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm} \quad \text{avec } l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (12.104)$$

$$\hat{L}_z Y_{lm} = \hbar m Y_{lm} \quad \text{avec } m = -l, -l+1, \dots, l-1, l \quad (12.105)$$

D'après les résultats (12.102) et (12.103) ci-dessus, ces fonctions propres obéissent aux équations aux dérivées partielles suivantes:

$$\hat{\mathcal{L}} Y_{lm} = -l(l+1) Y_{lm} \quad (12.106)$$

$$-i\partial_\phi Y_{lm} = m Y_{lm} \quad (12.107)$$

où $\hat{\mathcal{L}}$ est le legendrien (12.103). L'équation (12.107) peut s'intégrer directement pour obtenir la dépendance des harmoniques sphériques en l'angle ϕ de longitude. En effet, la solution de l'équation différentielle (12.107) est

$$Y_{lm}(\theta, \phi) \propto e^{im\phi} \quad (12.108)$$

Etant donné que les harmoniques sphériques représentent la dépendance angulaire de fonctions d'onde $\psi(x, y, z)$, il est requis que la dépendance en l'angle de longitude reste univaluée c'est-à-dire qu'une rotation de 2π autour de l'axe z redonne précisément la même fonction d'onde

$$Y_{lm}(\theta, \phi + 2\pi) = Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (12.109)$$

C'est cette condition physique importante qui sélectionne les valeurs entières pour le nombre quantique m . En effet, si m prenait des valeurs demi-entières, la condition (12.109) ne serait pas remplie et la fonction d'onde serait doublement valuée car deux tours plutôt qu'un seul seraient nécessaires pour retrouver la fonction d'onde de départ. Si le nombre quantique m est entier, il en est de même pour μ_λ dans (12.74) ainsi que pour le nombre quantique l . Les valeurs demi-entières sont donc exclues pour le moment cinétique orbital.

Les harmoniques sphériques sont donc de la forme

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \Theta_{lm}(\theta) \quad (12.110)$$

où les fonctions $\Theta_{lm}(\theta)$ obéissent à l'équation différentielle ordinaire du second ordre en θ suivante qui découle de (12.106):

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta_{lm}}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta_{lm} = -l(l+1)\Theta_{lm} \quad (12.111)$$

Ces fonctions peuvent se construire grâce aux opérateurs de montée et de descente en partant d'un état propre du bord de la zone permise sur la fig. 12.3 où, d'après (12.72), nous avons

$$\hat{L}_\pm Y_{l,\pm l} = 0 \quad (12.112)$$

avec \hat{L}_\pm donnés par (12.100). L'équation (12.112) se transforme en une équation différentielle pour $\Theta_{l,\pm l}$:

$$\frac{d\Theta_{l,\pm l}}{d\theta} = l \cotg \theta \Theta_{l,\pm l} \quad (12.113)$$

dont la solution est

$$\Theta_{l,\pm l}(\theta) = \mathcal{N}_l (\sin \theta)^l \quad (12.114)$$

avec la constante de normalisation

$$\mathcal{N}_l = \left[\int_{-1}^{+1} du (1-u^2)^l \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (12.115)$$

obtenue en posant $u \equiv \cos \theta$.

Les harmoniques sphériques pour $-l < m < +l$ s'obtiennent alors en utilisant l'une des relations (12.86) comme par exemple

$$\begin{aligned}\hat{L}_+ Y_{lm} &= \hbar e^{+i\phi} \left(\frac{d}{d\theta} - m \cotg \theta \right) Y_{lm} \\ &= \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} Y_{l,m+1}\end{aligned}\quad (12.116)$$

ce qui implique

$$\Theta_{l,m+1} = \frac{1}{\sqrt{(l-1)(l+m+1)}} \left(\frac{d}{d\theta} - m \cotg \theta \right) \Theta_{lm} \quad (12.117)$$

Il est possible de montrer ainsi que les harmoniques sphériques sont de la forme

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \sin^{|m|} \theta \frac{d^{|m|}}{d \cos \theta^{|m|}} P_l(\cos \theta) e^{im\phi}$$

(12.118)

en termes des *polynômes de Legendre* $P_l(u)$.

Ces polynômes de Legendre sont définis par la formule de Rodrigues

$$P_l(u) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{du^l} (u^2 - 1)^l \quad (12.119)$$

On peut les engendrer par les relations de récurrence

$$(l+1)P_{l+1}(u) = (2l+1)uP_l(u) - lP_{l-1}(u) \quad (12.120)$$

$$(1-u^2) \frac{dP_l}{du} = -luP_l(u) + lP_{l-1}(u) \quad (12.121)$$

ou par la fonction génératrice

$$\frac{1}{\sqrt{1-2u\xi+\xi^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(u)\xi^l \quad (12.122)$$

Ces polynômes de Legendre sont mutuellement orthogonaux vis-à-vis de la mesure de Lebesgue sur l'intervalle $[-1, +1]$:

$$\int_{-1}^{+1} P_{l'}(u) P_l(u) du = \frac{2}{2l+1} \delta_{l'l} \quad (12.123)$$

Les harmoniques sphériques se réduisent à ces polynômes dans le cas particulier où $m = 0$:

$$Y_{l0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta) \quad (12.124)$$

Les polynômes de Legendre réapparaissent aussi dans une relation de fermeture partielle pour les harmoniques sphériques

$$\sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}(\mathbf{e}) Y_{lm}^*(\mathbf{e}') = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}') \quad (12.125)$$

où l'on a choisi de remplacer les arguments (θ, ϕ) de l'harmonique sphérique par le vecteur unité \mathbf{e} pointant dans la direction correspondante.

L'ensemble de toutes les harmoniques sphériques forment une base orthonormée et complète pour toutes les fonctions des angles (θ, ϕ) car

$$\boxed{\int d^2\Omega Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{m'm}} \quad (12.126)$$

avec $d^2\Omega = d\cos\theta d\phi$ et

$$\boxed{\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}(\mathbf{e}) Y_{lm}^*(\mathbf{e}') = \delta^2(\mathbf{e} - \mathbf{e}') = \delta(\cos\theta - \cos\theta') \delta(\phi - \phi')} \quad (12.127)$$

Ces relations permettent de développer toute fonction des angles (θ, ϕ) selon

$$f(\theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (12.128)$$

avec les coefficients

$$c_{lm} = \int_{-1}^{+1} d\cos\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{lm}^*(\theta, \phi) f(\theta, \phi) \quad (12.129)$$

Ce résultat montre que des harmoniques sphériques sont importantes bien au-delà de la mécanique quantique dans tous les problèmes faisant intervenir des ondes dans des géométries à caractère sphérique marqué comme en électromagnétisme pour des ondes émises autour d'une antenne compacte (qui peut d'ailleurs être une molécule, un atome, un noyau ou une particule élémentaire), en géophysique ou en astrophysique pour les ondes de différentes natures à l'extérieur, à l'intérieur ou à la surface de la terre ou des autres corps célestes quasi-sphériques comme les planètes ou les étoiles. Les harmoniques sphériques servent aussi à effectuer une "analyse de Fourier sur la sphère" par exemple pour décrire les déviations par rapport à la sphéricité parfaite. Cet outil est notamment utilisé pour les déformations de la surface terrestre ou pour les anisotropies du fond de rayonnement thermique venant du cosmos.

Les premières harmoniques sphériques sont:

$$\begin{aligned}
 Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\
 Y_{11} &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\phi} \sin \theta \\
 Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\
 Y_{22} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{2i\phi} \sin^2 \theta \\
 Y_{21} &= -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{i\phi} \sin \theta \cos \theta \\
 Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)
 \end{aligned} \tag{12.130}$$

qui sont représentées sur la fig. 12.5.

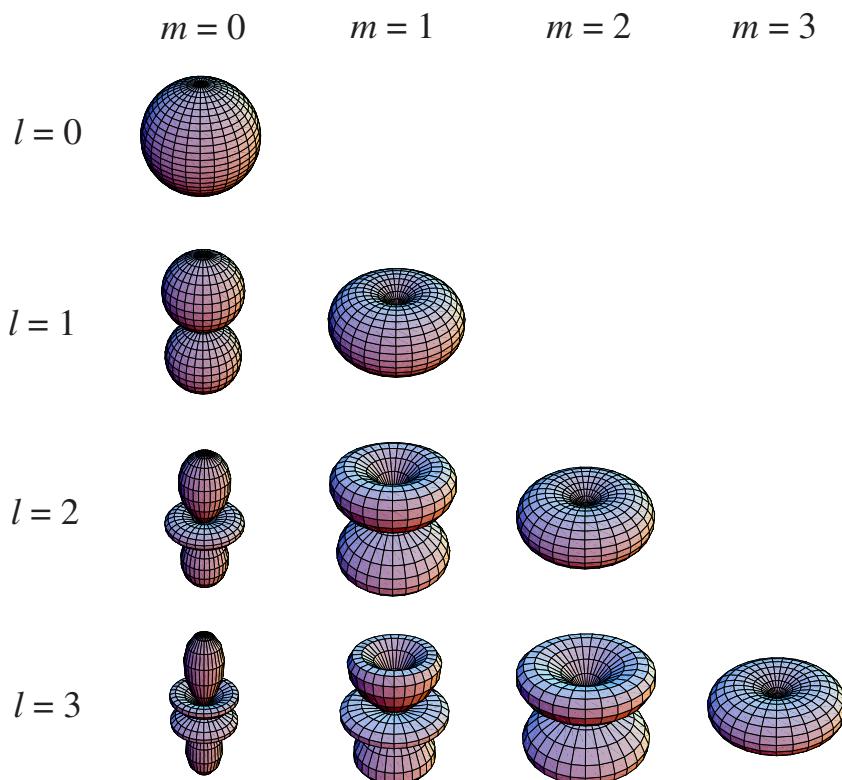


Fig. 12.5. Les premières harmoniques sphériques représentées par leur diagramme sphérique de $|Y_{lm}(\theta, \phi)|$.

Les autres harmoniques sphériques avec $m < 0$ s'obtiennent par la relation

$$Y_{l,-m}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta, \phi) \quad (12.131)$$

On notera aussi que la parité agit sur une fonction d'onde en coordonnées sphériques selon

$$\hat{\Pi}\psi(r, \theta, \phi) = \psi(r, \pi - \theta, \phi + \pi) \quad (12.132)$$

de sorte que, d'après (12.118),

$$\hat{\Pi}Y_{lm} = (-1)^l Y_{lm} \quad (12.133)$$

ce qui donne la parité des harmoniques sphériques.

Exercices

12.1. On considère un système dont le moment cinétique vaut $l = 1$. Une base de son espace des états est constituée par les trois vecteurs propres de \hat{L}_z : $|+1\rangle$, $|0\rangle$, et $| - 1\rangle$ de valeurs propres respectives $+\hbar$, 0, et $-\hbar$. Ce système, qui possède un moment quadrupolaire électrique, est plongé dans un gradient de champ électrique, de sorte que son hamiltonien s'écrit:

$$\hat{H} = \frac{\omega_0}{\hbar} (\hat{L}_x^2 - \hat{L}_y^2), \quad (12.134)$$

où \hat{L}_x et \hat{L}_y sont les composantes x et y du moment cinétique $\hat{\mathbf{L}}$ et la constante réelle ω_0 représente une pulsation.

- a. Ecrire la matrice représentant le hamiltonien \hat{H} dans la base $\{|+1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle\}$. Quels sont les états stationnaires du système et leurs énergies?
 - b. A l'instant $t = 0$, le système est dans l'état $|\psi(0)\rangle = |+1\rangle$. Quel est le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ à l'instant t ? A cet instant, on mesure \hat{L}_z . Quelles sont les probabilités des différents résultats possibles?
 - c. Calculer les valeurs moyennes $\langle \hat{L}_x \rangle_t$, $\langle \hat{L}_y \rangle_t$, $\langle \hat{L}_z \rangle_t$, et $\langle \hat{\mathbf{L}}^2 \rangle_t$ à l'instant t . Quel est le mouvement effectué par le vecteur $\langle \hat{\mathbf{L}} \rangle_t$?
- 12.2. Déterminer les niveaux d'énergie et les états propres d'un système dont le hamiltonien est donné par

$$\hat{H} = A \hat{L}_x^2 + B \hat{L}_y^2 + C \hat{L}_z^2 \quad (12.135)$$

où A , B et C sont des constantes réelles, sachant que le système est dans un état propre du moment cinétique $\hat{\mathbf{L}} = (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z)$ de nombre quantique $l = 1$. Utiliser une représentation matricielle pour \hat{H} .

Chapitre 13

PARTICULE DANS UN POTENTIEL CENTRAL

13.1 Hamiltonien et moment cinétique

Considérons un système de deux particules interagissant par une force centrale. Après séparation du centre de masse, nous avons vu que le hamiltonien relatif prend la forme

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(\hat{r}) \quad (13.1)$$

où μ est la masse réduite. L'équation de Schrödinger qui détermine les états stationnaires du mouvement relatif est donc donnée par

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi + V(r) \psi = E \psi \quad (13.2)$$

où Δ dénote l'opérateur laplacien qui peut être exprimé en coordonnées sphériques par la méthode suivante.

Calculons le carré du moment cinétique à partir de sa définition. Nous obtenons successivement:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}}^2 &= (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}})^2 = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma \epsilon_{\alpha\mu\nu} \hat{r}_\mu \hat{p}_\nu \\ &= (\delta_{\beta\mu} \delta_{\gamma\nu} - \delta_{\beta\nu} \delta_{\gamma\mu}) \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma \hat{r}_\mu \hat{p}_\nu \\ &= \hat{r}_\beta \underbrace{\hat{p}_\gamma \hat{r}_\beta}_{\hat{p}_\gamma} \hat{p}_\gamma - \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma \underbrace{\hat{r}_\gamma \hat{p}_\beta}_{\hat{p}_\beta} \end{aligned} \quad (13.3)$$

On utilise les relations de commutation canoniques pour commuter les opérateurs

indiqués dans (13.3):

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathbf{L}}^2 &= \hat{r}_\beta (\hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma - i \hbar \delta_{\beta\gamma}) \hat{p}_\gamma - \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma (\hat{p}_\beta \hat{r}_\gamma + i \hbar \delta_{\beta\gamma}) \\
 &= \hat{\mathbf{r}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2 - \hat{r}_\beta \underbrace{\hat{p}_\gamma \hat{p}_\beta}_{\hat{r}_\gamma} - 2i\hbar \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \\
 &= \hat{\mathbf{r}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2 - \hat{r}_\beta \hat{p}_\beta \underbrace{\hat{p}_\gamma \hat{r}_\gamma}_{=3} - 2i\hbar \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \\
 &= \hat{\mathbf{r}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2 - \hat{r}_\beta \hat{p}_\beta (\hat{r}_\gamma \hat{p}_\gamma - i \hbar \underbrace{\delta_{\gamma\gamma}}_{=3}) - 2i\hbar \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}
 \end{aligned} \tag{13.4}$$

et on trouve enfin que

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{\mathbf{r}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2 - (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 + i\hbar(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \tag{13.5}$$

Cette équation permet d'écrire le carré de l'impulsion comme

$$\hat{\mathbf{p}}^2 = \hat{\mathbf{r}}^{-2} [(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 - i\hbar(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \hat{\mathbf{L}}^2] \tag{13.6}$$

et de trouver le laplacien en passant en représentation de position. Étant donné que $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$, que $\mathbf{r} = r \mathbf{e}_r$ et que le gradient s'exprime selon l'équation (12.94), nous avons que

$$\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar r \partial_r \tag{13.7}$$

Par ailleurs, le carré du moment cinétique orbital s'exprime en termes de l'opérateur legendrien (12.103) selon (12.102), l'équation (13.6) devient une équation pour le laplacien

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \left[(r \partial_r)^2 + r \partial_r + \hat{\mathcal{L}} \right] \tag{13.8}$$

qui peut se réécrire sous les formes alternatives suivantes:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r) + \frac{\hat{\mathcal{L}}}{r^2} \tag{13.9}$$

$$\Delta = \partial_r^2 + \frac{2}{r} \partial_r + \frac{\hat{\mathcal{L}}}{r^2} \tag{13.10}$$

$$\Delta = \frac{1}{r} \partial_r^2 (r) + \frac{\hat{\mathcal{L}}}{r^2} \tag{13.11}$$

Ces résultats nous montrent que l'équation de Schrödinger (13.2) se sépare entre les variables angulaires (θ, ϕ), d'une part, et la variable radiale r , d'autre part. Ce résultat provient du fait que le moment cinétique est une constante du mouvement si les forces sont centrales:

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = 0 \tag{13.12}$$

Un ECOC pour le mouvement relatif est donné par les trois opérateurs $\{\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z\}$ étant donné que

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0 \quad \text{et} \quad [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \tag{13.13}$$

Ces trois opérateurs admettent donc des états propres communs. La fonction d'onde se factorise alors en une fonction d'onde radiale $R_{El}(r)$ et une harmonique sphérique $Y_{lm}(\theta, \phi)$ comme

$$\psi_{Elm}(r, \theta, \phi) = R_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (13.14)$$

avec $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ et $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$.

Comme l'harmonique sphérique est une fonction propre de $\hat{\mathbf{L}}^2$ et \hat{L}_z et donc du legendrien, il reste seulement à résoudre le problème de la fonction d'onde radiale. En remplaçant (13.14) dans l'équation de Schrödinger (13.2) avec le laplacien (13.11) on trouve

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r R_{El}) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} R_{El} = E R_{El} \quad (13.15)$$

Si on pose

$$R_{El}(r) = \frac{u_{El}(r)}{r} \quad (13.16)$$

l'équation radiale devient une équation de Schrödinger à une dimension

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u_{El}}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \right] u_{El} = E u_{El}$$

(13.17)

On remarque que le potentiel est modifié par l'ajout d'un potentiel centrifuge en r^{-2} . On définit ainsi le potentiel effectif

$$V_{\text{eff}}(r) \equiv V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \quad (13.18)$$

(voir fig. 13.1).

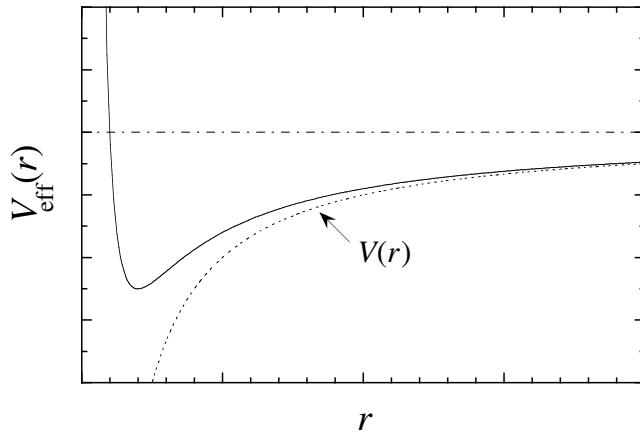


Fig. 13.1. Schéma du potentiel effectif (13.18) (ligne continue) dans le cas d'un potentiel coulombien $V(r)$ (ligne pointillée).

On suppose ici que le potentiel $V(r)$ ne diverge pas plus vite que le potentiel centrifuge en $r = 0$:

$$\lim_{r \rightarrow 0} r^2 V(r) = 0 \quad (13.19)$$

Dès lors, le potentiel $V(r)$ est négligeable devant le potentiel centrifuge près de $r = 0$ de sorte que l'équation radiale (13.17) prend la forme

$$\frac{d^2 u_{El}}{dr^2} \simeq \frac{l(l+1)}{r^2} u_{El} \quad \text{pour } r \rightarrow 0 \quad (13.20)$$

Si on suppose que $u_{El}(r) \sim r^s$, on trouve que

$$s(s-1) = l(l+1) \quad (13.21)$$

qui admet les deux racines $s = l + 1$ ou $s = -l$:

Dans le premier cas, u_{El} est la solution régulière qui satisfait $\lim_{r \rightarrow 0} u_{El}(r) = 0$ car $u_{El}(r) \sim r^{l+1}$ de sorte que $R_{El}(r) \sim r^l$.

Dans le second cas, u_{El} est la solution irrégulière telle que $u_{El}(r) \sim r^{-l}$ et $R_{El}(r) \sim r^{-l-1}$.

Si on suppose que le potentiel $V(r)$ s'annule à grande distance:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0 \quad (13.22)$$

on doit s'attendre à la présence d'états stationnaires liés formant un spectre discret de valeurs propres $\{E_n\}$ et d'états stationnaires non-liés formant un spectre continu $E > 0$. Le comportement asymptotique des fonctions d'onde obéit à l'équation

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u_{El}}{dr^2} \simeq E u_{El} \quad \text{pour } r \rightarrow \infty \quad (13.23)$$

de sorte que

$$\text{si } E > 0, \quad u_{El} \sim e^{\pm ikr} \quad \text{avec} \quad k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar} \quad (13.24)$$

et

$$\text{si } E < 0, \quad u_{El} \sim e^{-\kappa r} \quad \text{avec} \quad \kappa = \frac{\sqrt{-2\mu E}}{\hbar} \quad (13.25)$$

On notera que l'équation radiale (13.17) ne dépend plus du nombre quantique m de la projection du moment cinétique orbital sur un axe de quantification. Ce résultat a pour conséquence que la valeur propre E ne dépend que du nombre quantique l et que sa dégénérescence est égale à $2l+1$ qui est le nombre de valeurs pour $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$.

En notation spectroscopique, les états propres de moment cinétique orbital défini sont désignés par les lettres suivantes:

$$\begin{aligned} l &= 0, 1, 2, 3, 4, \dots \\ &\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ s, p, d, f, g, \dots & \end{aligned} \quad (13.26)$$

13.2 La particule libre en coordonnées sphériques

13.2.1 Les fonctions propres

En l'absence d'interaction, le potentiel s'annule

$$V(r) = 0 \quad (13.27)$$

et le potentiel effectif ne contient que le potentiel centrifuge. L'équation radiale (13.17) devient

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{d^2u}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u \right] = Eu \quad (13.28)$$

Si on pose

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad (13.29)$$

on obtient

$$\frac{d^2u}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u + k^2 u = 0 \quad (13.30)$$

Si $l = 0$, l'équation est $\frac{d^2u}{dr^2} + k^2 u = 0$ dont les solutions sont $u = \sin kr$ et $u = \cos kr$. Seule $R = (\sin kr)/r$ est à retenir comme solution régulière car $R = (\cos kr)/r$ est solution irrégulière.

Pour l général, les solutions sont connues comme étant *les fonctions de Bessel sphériques*:

$$R_{kl}(r) = A j_l(kr) + B y_l(kr) \quad (13.31)$$

qui sont définies par les formules de Rodrigues:

$$j_l(z) = z^l \left(-\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^l \frac{\sin z}{z} \quad (13.32)$$

$$y_l(z) = -z^l \left(-\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^l \frac{\cos z}{z} \quad (13.33)$$

$j_l(z)$ est la solution régulière en $z = 0$, tandis que $y_l(z)$ est irrégulière en $z = 0$. En effet, leur comportement pour $z \rightarrow 0$ est donné par

$$j_l(z) \simeq \frac{z^l}{(2l+1)!!} [1 + O(z^2)] \quad (13.34)$$

$$y_l(z) \simeq -\frac{(2l-1)!!}{z^{l+1}} [1 + O(z^2)] \quad (13.35)$$

avec $n!! \equiv 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdots n$ pour n impair. Leur comportement asymptotique pour $z \rightarrow \infty$ est

$$j_l(z) \simeq \frac{1}{z} \sin \left(z - \frac{\pi l}{2} \right) \quad (13.36)$$

$$y_l(z) \simeq -\frac{1}{z} \cos \left(z - \frac{\pi l}{2} \right) \quad (13.37)$$

On définit aussi les *fonctions de Hankel sphériques*

$$h_l^{(1,2)}(z) \equiv j_l(z) \pm i y_l(z) \quad (13.38)$$

dont les comportements asymptotiques pour $z \rightarrow \infty$ sont:

$$h_l^{(1,2)}(z) \simeq \frac{\pm 1}{iz} e^{\pm i(z - \pi l/2)} \quad (13.39)$$

13.2.2 Développement d'une onde plane en harmoniques sphériques

On doit pouvoir développer une onde plane $|p_x, p_y, p_z\rangle$ sur la base des états propres $|klm\rangle$ de $\{\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z\}$ pour une particule libre. En représentation de position, on doit avoir

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_{lm} j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (13.40)$$

en termes des fonctions propres régulières. Les fonctions propres irrégulières $y_l(kr)$ n'y figurent pas car elles divergent comme r^{-l-1} en $r = 0$ alors que l'onde plane est partout finie.

Si on considère que l'onde plane se propage dans la direction de l'axe z

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = e^{ikr \cos \theta} \quad (13.41)$$

alors l'angle ϕ de longitude n'intervient plus et il suffit de considérer un développement sur les composantes $m = 0$:

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l j_l(kr) \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta) \quad (13.42)$$

En utilisant la relation d'orthogonalité (12.123) des polynômes de Legendre, on trouve que

$$\int_{-1}^{+1} d\cos \theta e^{ikr \cos \theta} P_l(\cos \theta) = A_l j_l(kr) \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \frac{2}{2l+1} \quad (13.43)$$

Dans la limite $r \rightarrow 0$, la fonction de Bessel s'annule comme $(kr)^l$ d'après (13.34) et il doit en être de même pour le membre de gauche. Or le seul terme en $(kr)^l$ dans le membre de gauche provient du développement de Taylor de l'exponentielle imaginaire, de sorte que l'on trouve que

$$\int_{-1}^{+1} d\cos \theta \frac{1}{l!} (ikr \cos \theta)^l P_l(\cos \theta) = A_l \frac{(kr)^l}{(2l+1)!!} \frac{2}{\sqrt{4\pi(2l+1)}} \quad (13.44)$$

On obtient ainsi le coefficient

$$A_l = \frac{(2l+1)!!\sqrt{4\pi(2l+1)}}{2l!} i^l \int_{-1}^{+1} du u^l P_l(u) = (2l+1) i^l \quad (13.45)$$

Le développement de l'onde plane sur les harmoniques sphériques devient donc

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta) \quad (13.46)$$

ou encore

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l\left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{kr}\right) \quad (13.47)$$

13.3 Puits sphérique infini

La connaissance des fonctions d'onde (13.31) permet de déterminer les états stationnaires d'une particule dans un puits sphérique infiniment profond de rayon $r = a$. Les fonctions propres de ce système doivent satisfaire la condition aux bords de Dirichlet:

$$\psi(r = a, \theta, \phi) = 0 \quad \forall \theta \quad \text{et} \quad \phi \quad (13.48)$$

De plus, ces fonctions propres doivent être régulières à l'intérieur du puits de sorte que $B = 0$ dans (13.31) et

$$j_l(ka) = 0 \quad (13.49)$$

Cette condition sélectionne des valeurs particulières du nombre d'onde k qui correspondent aux zéros successifs de la fonction de Bessel $j_l(z)$:

$$j_l(z_{nl}) = 0 \quad (13.50)$$

Table 13.1. Quelques zéros z_{nl} des fonctions de Bessel sphériques régulières $j_l(z)$ [tiré de M. Abramowitz & I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* (Dover, New York, 1972)].

$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	\dots
$n = 1$	π	4.493409	5.763459
$n = 2$	2π	7.725252	9.095011
$n = 3$	3π	10.904122	12.322941
$n = 4$	4π	14.066194	15.514603
\vdots	\vdots	\vdots	\ddots

Par conséquent, $k = z_{nl}/a$ et les niveaux d'énergie de la particule dans le puits sphérique infini sont

$$E_{nl} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\hbar}{a} z_{nl} \right)^2 \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (13.51)$$

de multiplicité $2l + 1$.

Les fonctions propres correspondantes sont

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = A_{nl} j_l \left(z_{nl} \frac{r}{a} \right) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (13.52)$$

avec une constante de normalisation appropriée A_{nl} et $-l \leq m \leq +l$. Leur parité est donnée par

$$\hat{\Pi} \psi_{nlm} = (-1)^l \psi_{nlm} \quad (13.53)$$

13.4 Potentiel de Coulomb

13.4.1 Le problème aux valeurs propres

Considérons un système de deux particules de charges électriques opposées comme un noyau de charge $+Ze$ et un électron de charge $-e$. La masse réduite est μ de sorte que le hamiltonien décrivant le mouvement relatif des deux particules est

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)\hat{r}} \quad (13.54)$$

Le potentiel de Coulomb est central de sorte que le système est à symétrie sphérique et les nombres quantiques l et m du moment cinétique sont des constantes du mouvement. La fonction d'onde se factorise comme (13.14) et l'équation de Schrödinger (13.17) pour la dépendance radiale (13.16) de la fonction d'onde est donnée ici par

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[-\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \right] u = E u. \quad (13.55)$$

Le potentiel effectif (13.18) de cette équation est représenté sur la fig. 13.1. Le potentiel de Coulomb dans (13.54) vérifie la condition (13.19) et s'annule de plus à l'infini de sorte que l'on doit s'attendre à l'existence d'états stationnaires liés pour $E < 0$ et d'un spectre continu d'états stationnaires non-liés correspondant à l'ionisation pour $E > 0$. Nous nous focaliserons ici sur les états stationnaires liés pour $E < 0$.

Nous introduisons une distance radiale sans dimension:

$$\rho \equiv \frac{\sqrt{8\mu|E|}}{\hbar} r \quad (13.56)$$

et une constante de couplage sans dimension appropriée à l'équation (13.55):

$$\lambda \equiv \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2|E|}} \quad (13.57)$$

Après ce changement d'échelle, l'équation (13.55) devient:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right] u = 0 \quad (13.58)$$

Comme l'énergie est négative $E < 0$, la particule chargée se trouve asymptotiquement pour $\rho \rightarrow \infty$ dans une région classiquement interdite et la fonction d'onde $u(\rho)$ décroît exponentiellement car l'équation (13.58) est asymptotiquement équivalente à

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1}{4} \right) u \simeq 0 \quad \text{pour } \rho \rightarrow \infty \quad (13.59)$$

de sorte que

$$u(\rho) \sim e^{-\rho/2} \quad \text{pour } \rho \rightarrow \infty \quad (13.60)$$

Par ailleurs, c'est le potentiel centrifuge qui domine près de l'origine car la condition (13.19) est remplie pour le potentiel coulombien. Comme la fonction d'onde doit être régulière à l'origine, il faut exclure la solution irrégulière qui diverge comme $u \sim r^{-l}$ et ne retenir que la solution régulière qui se comporte comme

$$u(\rho) \sim \rho^{l+1} \quad \text{pour } \rho \rightarrow 0 \quad (13.61)$$

Nous cherchons donc une fonction d'onde qui satisfait aux deux conditions (13.60) et (13.61) et qui peut donc s'écrire sous la forme

$$u(\rho) \equiv \rho^{l+1} e^{-\rho/2} L(\rho) \quad (13.62)$$

où $L(\rho)$ est une fonction qui tend vers une constante en $\rho = 0$ et qui varie plus lentement qu'une exponentielle pour $\rho \rightarrow \infty$. En remplaçant (13.62) dans (13.58) on obtient l'équation différentielle suivante pour la fonction $L(\rho)$:

$$\left[\rho \frac{d^2}{d\rho^2} + (2l+2-\rho) \frac{d}{d\rho} + \lambda - l - 1 \right] L = 0 \quad (13.63)$$

Il s'agit donc d'une équation différentielle linéaire du second ordre. Pour trouver ses solutions, on développe la fonction $L(\rho)$ en série de Taylor autour de l'origine $\rho = 0$:

$$L(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k \quad \text{avec} \quad c_0 \neq 0 \quad (13.64)$$

Les dérivées première et seconde sont

$$\frac{dL}{d\rho} = \sum_{k=0}^{\infty} kc_k \rho^{k-1} \quad (13.65)$$

$$\frac{d^2L}{d\rho^2} = \sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)c_k \rho^{k-2} \quad (13.66)$$

et en remplaçant dans (13.63), on trouve

$$\sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)c_k \rho^{k-1} + 2(l+1) \sum_{k=0}^{\infty} kc_k \rho^{k-1} - \sum_{k=0}^{\infty} kc_k \rho^k + (\lambda - l - 1) \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k = 0 \quad (13.67)$$

On peut faire apparaître les mêmes puissances de ρ dans tous les termes par la substitution $k-1 \rightarrow k$ dans les deux premiers termes:

$$\sum_{k=0}^{\infty} [k(k+1)c_{k+1} + 2(l+1)(k+1)c_{k+1} + (\lambda - l - 1 - k)c_k] \rho^k = 0 \quad (13.68)$$

ce qui donne la relation de récurrence suivante pour les coefficients:

$$c_{k+1} = \frac{k+l+1-\lambda}{(k+1)(k+2l+2)} c_k \quad (13.69)$$

Si la série de Taylor (13.64) ne se termine pas, alors, pour k très grand, la relation de récurrence (13.69) serait de la forme

$$c_{k+1} \simeq \frac{1}{k+1} c_k \quad (13.70)$$

dont la solution serait $c_k \sim \frac{1}{k!}$ de sorte que $L(\rho) \sim e^\rho$. Par conséquent, la fonction (13.62) aurait une croissance exponentielle du type $u(\rho) \sim e^{\rho/2}$ pour $\rho \rightarrow \infty$ et ne pourrait être de carré sommable en contradiction avec notre hypothèse que $E < 0$. Par conséquent, il faut que la récurrence (13.69) se termine et que les fonctions $L(\rho)$ soient des polynômes. Si $k = n_r$ est l'entier où la récurrence se termine dans le sens où $c_{n_r+1} = 0$ et que $L(\rho)$ est un polynôme de degré n_r , l'équation (13.69) nous montre que le paramètre λ doit prendre la valeur entière suivante:

$$\lambda = n_r + l + 1 \quad \text{avec } n_r = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (13.71)$$

n_r est appelé le **nombre quantique radial**. On introduit le **nombre quantique principal**

$$n = n_r + l + 1 = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (13.72)$$

en termes duquel la condition de quantification (13.71) devient

$$\lambda = n \quad (13.73)$$

Comme l'énergie est reliée au paramètre λ par la relation (13.57), on trouve les valeurs propres d'énergie du potentiel coulombien:

$$E_n = -\mu \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar} \right)^2 \frac{1}{2n^2} \quad \text{avec} \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (13.74)$$

Il est remarquable que l'on retrouve précisément les niveaux d'énergie du modèle de Bohr après un traitement rigoureusement quantique du potentiel coulombien. La fig. 13.2 montre le spectre du système coulombien.

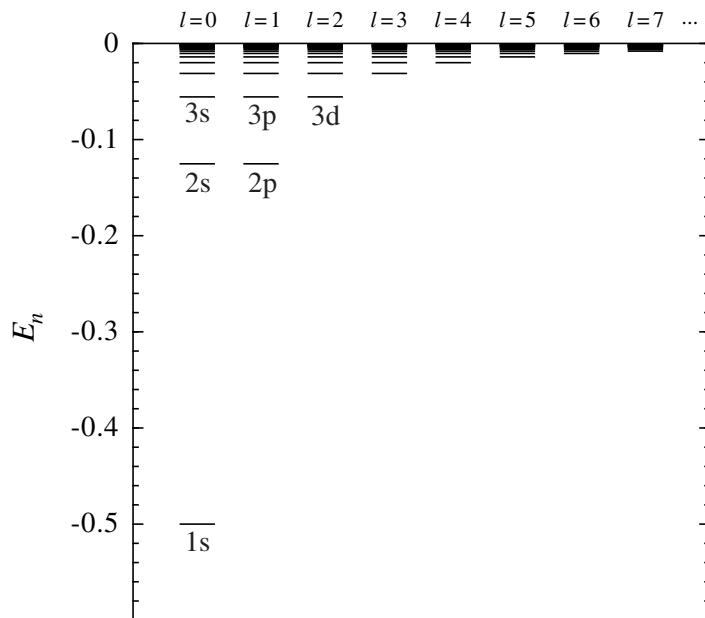


Fig. 13.2. Spectre du système coulombien avec les notations spectroscopiques (13.26) où E_n sont les niveaux d'énergie (13.74) en unités où $E_1 = -0.5$.

Cependant, le traitement quantique nous fournit également les fonctions d'onde des états stationnaires, ce qui était impossible dans le modèle de Bohr. Ces fonctions d'onde sont de la forme

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (13.75)$$

où

$$R_{nl}(r) = \frac{u_{nl}(r)}{r} \quad (13.76)$$

avec des fonctions u_{nl} données par (13.62) et où L est un polynôme de degré $n - l - 1$ en r . Les fonctions d'onde (13.75) sont caractérisées par trois nombres

quantiques car le système est tridimensionnel. Ces nombres quantiques sont:

$$\text{le nombre quantique principal : } n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (13.77)$$

$$\text{le nombre quantique azimutal : } l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (13.78)$$

$$\text{le nombre quantique magnétique : } m = -l, -l+1, \dots, l-1, l \quad (13.79)$$

qui interviennent dans les valeurs propres respectives des trois opérateurs de l'ECOC $\{\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z\}$. Le fait que le nombre quantique azimutal prend les valeurs $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ est démontré sur la table 13.2 qui donne les valeurs du nombre quantique principal n en fonction du nombre quantique radial n_r et de l . On y observe que, pour n fixé, l varie de 0 à $n-1$.

Table 13.2. Nombre quantique principal $n = n_r + l + 1$ en fonction du nombre quantique radial $n_r = 0, 1, 2, 3, \dots$ et du nombre quantique azimutal $l = 0, 1, 2, 3, \dots$

n	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$	$l = 4$	\dots
$n_r = 0$	1	2	3	4	5	\dots
$n_r = 1$	2	3	4	5	6	\dots
$n_r = 2$	3	4	5	6	7	\dots
$n_r = 3$	4	5	6	7	8	\dots
$n_r = 4$	5	6	7	8	9	\dots
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\ddots

Les nombres quantiques azimutal l et magnétique m sont ceux du moment cinétique. m porte le nom de nombre quantique magnétique car la dégénérescence des niveaux d'énergie E_n en le nombre quantique m est levée en présence d'un champ magnétique dans l'effet Zeeman.

Comme les niveaux d'énergie E_n ne dépendent que du nombre quantique principal, on observe que ces niveaux sont hautement dégénérés. Un comptage des états propres correspondant à un nombre quantique principal n fixé d'après (13.78) et (13.79) nous montre que la multiplicité du niveau E_n est

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^{+l} 1 = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (13.80)$$

Cette haute dégénérescence est une particularité du potentiel de Coulomb. La moindre perturbation lève cette dégénérescence. Déjà si le potentiel n'est plus strictement coulombien tout en restant central, la dégénérescence en le nombre quantique azimutal l est levée mais les niveaux d'énergie $\{E_{nl}\}$ sont toujours de dégénérescence $g_{nl} = 2l + 1$. Si de plus, le système est plongé dans un champ magnétique, fût-il uniforme, l'isotropie, c'est-à-dire la symétrie sphérique, est brisée et la dégénérescence en le nombre quantique magnétique m est levée, elle aussi. Ces niveaux d'énergie dépendent alors des trois nombres quantiques $\{E_{nlm}\}$ et leur dégénérescence disparaît $g_{nlm} = 1$, en général.

13.4.2 Les fonctions propres et leurs propriétés

Pour déterminer les fonctions propres du système coulombien, on notera que les valeurs propres (13.74) impliquent que la distance radiale sans dimension (13.56) devient

$$\rho = \frac{2Z}{a_\mu} \frac{r}{n} \quad (13.81)$$

en termes du rayon fondamental du système coulombien:

$$a_\mu \equiv \frac{m_e}{\mu} a_0 \quad (13.82)$$

où a_0 est le rayon de Bohr (3.50) défini par

$$a_0 = \frac{(4\pi\varepsilon_0)\hbar^2}{e^2 m_e} \simeq 0.53 \text{ \AA} \quad (13.83)$$

où m_e est la masse de l'électron. Le rayon de Bohr est celui de l'hydrogène tandis que le rayon a_μ tient compte de la masse réduite qui est en général différente de la masse de l'électron.

Il est très important de noter que la distance ρ dépend du nombre quantique principal ce qui implique que les propriétés d'orthonormalité et de complétude de $L(\rho)$ comme fonction de ρ ne seront pas les mêmes que celles de $L(\frac{2Zr}{a_\mu n})$ comme fonction de r cette fois-ci. Seul le dernier cas est de relevance physique.

Pour $\lambda = n$, la relation de récurrence (13.69) devient

$$c_{k+1} = \frac{k+l+1-n}{(k+1)(k+2l+2)} c_k \quad (13.84)$$

de sorte que

$$c_k = \frac{k+l-n}{k(k+2l+1)} \frac{k-1+l-n}{(k-1)(k+2l)} \cdots \frac{1+l-n}{1 \cdot (2l+2)} c_0 \quad (13.85)$$

Si on utilise la notation

$$(\alpha)_k = (\alpha + k - 1)(\alpha + k - 2) \cdots (\alpha + 1)\alpha \quad (13.86)$$

avec $(\alpha)_0 = 1$, les coefficients (13.85) s'écrivent

$$c_k = \frac{(\alpha)_k}{k! (\beta)_k} c_0 \quad (13.87)$$

avec $\alpha = l + 1 - n$ et $\beta = 2l + 2$. Une fonction définie par une série de Taylor avec de tels coefficients est appelée une **fonction hypergéométrique confluente**:

$${}_1F_1(\alpha, \beta; z) \equiv \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\alpha)_k}{(\beta)_k} \frac{z^k}{k!} \quad (13.88)$$

Ici la fonction se réduit au polynôme:

$$L(\rho) = c_0 {}_1F_1(l + 1 - n, 2l + 2; \rho) \quad (13.89)$$

Les fonctions d'onde radiales ont donc la forme:

$$R_{nl}(r) = \mathcal{N}_{nl} \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} {}_1F_1(l + 1 - n, 2l + 2; \rho) \quad (13.90)$$

avec ρ donné par (13.81) et une certaine constante de normalisation \mathcal{N}_{nl} . Il est possible de déterminer la forme des premières fonctions radiales en utilisant la relation de récurrence (13.84) et en normalisant:

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_\mu} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_\mu}} \quad (13.91)$$

$$R_{20}(r) = 2 \left(\frac{Z}{2a_\mu} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_\mu} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_\mu}} \quad (13.92)$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_\mu} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_\mu} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_\mu}} \quad (13.93)$$

$$R_{30}(r) = 2 \left(\frac{Z}{3a_\mu} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_\mu} + \frac{2Z^2r^2}{27a_\mu^2} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_\mu}} \quad (13.94)$$

$$R_{31}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{9} \left(\frac{Z}{3a_\mu} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Zr}{6a_\mu} \right) \left(\frac{Zr}{a_\mu} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_\mu}} \quad (13.95)$$

$$R_{32}(r) = \frac{4}{27\sqrt{10}} \left(\frac{Z}{3a_\mu} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_\mu} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_\mu}} \quad (13.96)$$

⋮

Remarque: Les polynômes (13.89) sont appelés les **polynômes de Laguerre associés** qui sont définis par

$$L_q^p(\rho) \equiv \frac{d^p}{d\rho^p} L_q(\rho) \quad (13.97)$$

en termes des **polynômes de Laguerre** définis eux-mêmes par la formule de Rodrigues:

$$L_q(\rho) \equiv e^\rho \frac{d^q}{d\rho^q} (\rho^q e^{-\rho}) \quad (13.98)$$

Les polynômes de Laguerre associés sont reliés à la fonction hypergéométrique confluente selon

$$L_q^p(\rho) = -\frac{(q!)^2}{(q-p)! p!} {}_1F_1(p-q, p+1; \rho) \quad (13.99)$$

Les propriétés de ces polynômes sont décrites dans la littérature mathématique. Les fonctions d'onde radiales s'expriment en termes des polynômes de Laguerre associés d'après

$$R_{nl}(r) = \tilde{\mathcal{N}}_{nl} \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (13.100)$$

avec une autre constante de normalisation $\tilde{\mathcal{N}}_{nl}$.

La figure 13.3 montre les premières fonctions propres radiales $R_{nl}(r)$. Les densités de probabilité radiales

$$D_{nl}(r) \equiv 4\pi r^2 R_{nl}(r)^2 \quad (13.101)$$

correspondantes sont représentées sur la fig. 13.4. La fig. 13.5 montre une fonction propre plus élevée et sa densité de probabilité radiale (13.101). On observe que cette densité est grande près des points de rebroussement du mouvement classique sur une ellipse selon

$$r = \frac{1}{a + b \cos \Omega t} \quad \text{avec} \quad a = \frac{\mu k}{\mathbf{L}^2} \quad \text{et} \quad b = a \sqrt{1 - \frac{2|E|\mathbf{L}^2}{\mu k^2}} \quad (13.102)$$

où $k = Ze^2/(4\pi\varepsilon_0)$. Une observation stroboscopique de cette trajectoire elliptique donne la densité de probabilité radiale suivante:

$$\mathcal{P}_{cl}(r) = \frac{1}{\pi r^2 \sqrt{b^2 - (\frac{1}{r} - a)^2}} \quad (13.103)$$

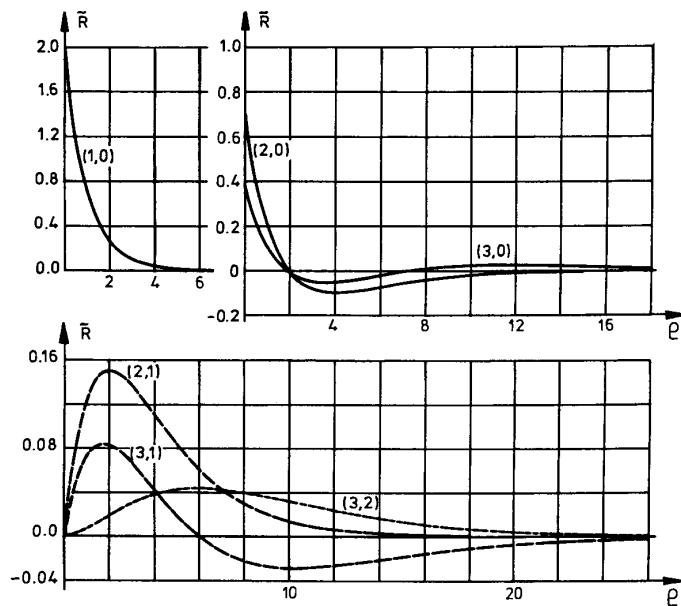


Fig. 13.3. Les premières fonctions d'onde radiales $R_{nl}(r)$ du potentiel coulombien.

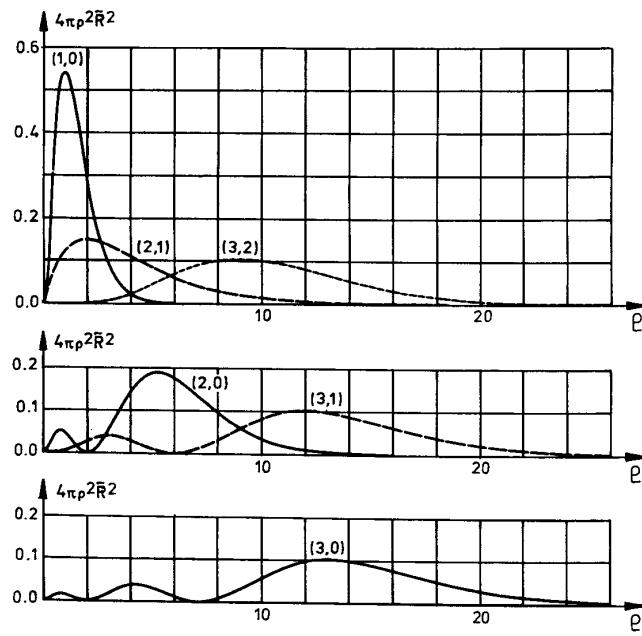


Fig. 13.4. Les densités de probabilité radiales (13.101) des premières fonctions d'onde radiales $R_{nl}(r)$ du potentiel coulombien.

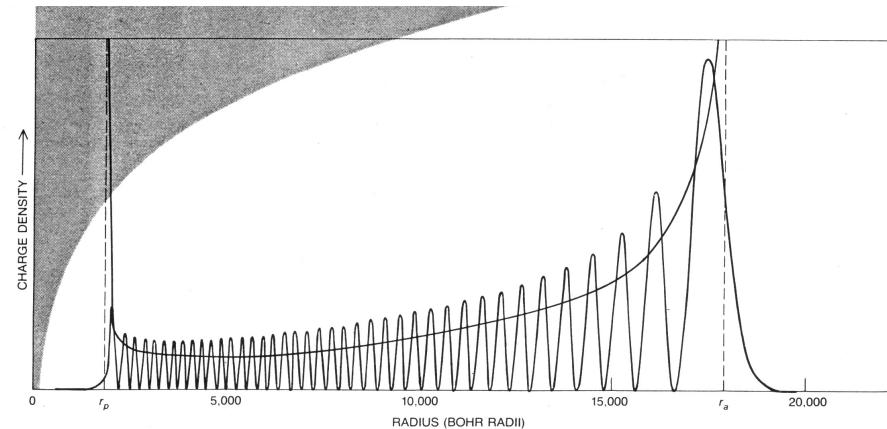


Fig. 13.5. Fonction d'onde radiale pour $n = 100$ et $l = 50$ représentée par sa densité radiale conjointement avec la densité radiale classique obtenue en supposant une trajectoire elliptique observée de manière stroboscopique.

La connaissance des fonctions propres radiales permet de calculer des valeurs moyennes et, en particulier, la distance radiale moyenne:

$$\langle r \rangle = \frac{a_\mu}{2Z} [3n^2 - l(l + 1)] \quad (13.104)$$

pour un état propre $|nlm\rangle$. On observe que la distance radiale augmente comme n^2 avec le nombre quantique principal n qui est non-borné.

Les états pour lesquels n est grand sont appelés les états de Rydberg pour lesquels le système coulombien peut avoir une taille très très grande. Dans les atomes alcalins, des états de Rydberg aussi élevés que $n = 350$ ont été observés expérimentalement [D. Kleppner, M. G. Littman and M. L. Zimmerman, *Highly Excited Atoms*, Scientific American (May 1981) pp. 108-122].

On remarquera que les fonctions d'onde (13.75) des états stationnaires liés sont orthogonales mais ne forment pas une base complète de l'espace de Hilbert car il manque les états stationnaires non-liés du spectre continu qui décrivent les phénomènes d'ionisation et de collision.

13.5 Oscillateur harmonique tridimensionnel isotrope

Dans plusieurs problèmes de physique atomique et de physique nucléaire, on peut supposer que le potentiel d'interaction est quadratique et que le hamiltonien relatif est

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + \frac{k}{2} \hat{\mathbf{r}}^2 \quad (13.105)$$

Ce système se réduit à trois oscillateurs harmoniques unidimensionnels:

$$\hat{H} = \sum_{j=x, y, z} \hat{h}_j \quad (13.106)$$

avec

$$\hat{h}_j = \frac{\hat{p}_j^2}{2\mu} + \frac{k}{2} \hat{r}_j^2 \quad (13.107)$$

dont nous connaissons déjà les niveaux d'énergie

$$E_{n_x n_y n_z} = \hbar\omega \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) \quad (13.108)$$

avec $n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, 3, \dots$ et $\omega = \sqrt{k/\mu}$.

Les fonctions propres correspondantes sont

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \frac{1}{\alpha^{3/2}} \varphi_{n_x}\left(\frac{x}{\alpha}\right) \varphi_{n_y}\left(\frac{y}{\alpha}\right) \varphi_{n_z}\left(\frac{z}{\alpha}\right) \quad (13.109)$$

en termes des fonctions propres (11.88) de l'oscillateur harmonique unidimensionnel et de la constante (11.22).

Cependant, il est intéressant d'utiliser la symétrie sphérique du potentiel pour obtenir les fonctions d'onde correspondant à un moment cinétique bien défini, ce qui n'est pas le cas pour (13.109). Les fonctions propres seront de la forme

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (13.110)$$

avec $u_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$ solution de l'équation (13.17) qui s'écrit ici

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \lambda - \rho^2 \right] u = 0 \quad (13.111)$$

avec

$$\rho = \frac{r}{\alpha} \quad (13.112)$$

où α est donné par (11.22) et

$$\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (13.113)$$

A grande distance, les fonctions propres se comportent comme

$$u(\rho) \sim e^{-\frac{\rho^2}{2}} \quad \text{pour } \rho \rightarrow 0 \quad (13.114)$$

tandis que l'on retrouve le comportement (13.61) pour $\rho \rightarrow 0$ car le potentiel quadratique vérifie la condition (13.19). Par conséquent, on posera

$$u(\rho) \equiv \rho^{l+1} e^{-\frac{\rho^2}{2}} L(\rho) \quad (13.115)$$

L'équation différentielle pour la nouvelle fonction se déduit de (13.111):

$$\frac{d^2 L}{d\rho^2} + 2 \left(\frac{l+1}{\rho} - \rho \right) \frac{dL}{d\rho} + (\lambda - 2l - 3)L = 0 \quad (13.116)$$

Si on effectue le changement de variable $z = \rho^2$, l'équation (13.116) devient

$$z \frac{d^2L}{dz^2} + \left(l + \frac{3}{2} - z \right) \frac{dL}{dz} + \frac{\lambda - 2l - 3}{4} L = 0 \quad (13.117)$$

qui est de la même forme que l'équation (13.63). On développe la solution en série de Taylor

$$L(z) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k z^k \quad \text{avec} \quad c_0 \neq 0 \quad (13.118)$$

et on obtient la relation de récurrence

$$c_{k+1} = \frac{k + \frac{2l+3-\lambda}{4}}{(k+1)(k+l+\frac{3}{2})} c_k \quad (13.119)$$

si la série (13.118) ne se terminait pas, on trouverait les solutions $L(z) \sim e^z \sim e^{\rho^2}$ et $u \sim e^{\rho^2/2}$ ce qui ne serait pas de carré sommable. Par conséquent, il faut que λ soit quantifié selon la condition que

$$\lambda = 4n_r + 2l + 3 \quad (13.120)$$

avec le **nombre quantique radial** $n_r = 0, 1, 2, 3, \dots$. Si on introduit ici le **nombre quantique principal**

$$n = 2n_r + l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (13.121)$$

la condition de quantification (13.120) se réécrit

$$\lambda = 2n + 3 = 2 \left(n + \frac{3}{2} \right) \quad (13.122)$$

et avec (13.113) on retrouve les niveaux d'énergie

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{3}{2} \right) \quad \text{avec } n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (13.123)$$

déjà donnés par (13.108) avec $n = n_x + n_y + n_z$. La table 13.3 donne les valeurs possibles du nombre quantique principal. Le degré de dégénérescence du niveau (13.123) est

$$g_n = \frac{(n+1)(n+2)}{2} \quad (13.124)$$

Table 13.3. Le nombre quantique principal (13.121) de l'oscillateur harmonique tridimensionnel isotrope en fonction du nombre quantique radial n_r et du nombre quantique azimutal l .

n	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$...
$n_r = 0$	0	1	2	3	...
$n_r = 1$	2	3	4	5	...
$n_r = 2$	4	5	6	7	...
$n_r = 3$	6	7	8	9	...
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\ddots

Les fonctions propres de l'équation (13.117) sont données par

$$L(z) = c_0 {}_1F_1 \left(\frac{l-n}{2}, l + \frac{3}{2}; z \right) \quad (13.125)$$

en termes de la fonction hypergéométrique confluente (13.88) qui est en fait un polynôme de degré $n_r = \frac{n-l}{2}$ en z et de degré $2n_r = n - l$ en r . Les fonctions d'onde radiales sont donc de la forme

$$R_{nl}(r) = \mathcal{N}_{nl} r^l e^{-\frac{r^2}{2\alpha^2}} {}_1F_1 \left(\frac{l-n}{2}, l + \frac{3}{2}; \frac{r^2}{\alpha^2} \right) \quad (13.126)$$

avec une constante de normalisation \mathcal{N}_{nl} . Les fonctions propres (13.110) sont orthonormées et forment une base complète de l'espace de Hilbert car tous les états stationnaires de l'oscillateur harmonique tridimensionnel sont liés.

Exercices

13.1. Vérifier par calcul direct que la fonction d'onde

$$\phi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r/a_0) \quad (13.127)$$

est fonction propre de l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \phi = E \phi \quad (13.128)$$

En déduire les valeurs de a_0 et de E .

13.2. Pour quels états propres – c'est-à-dire pour quelles valeurs des nombres quantiques n , l , et m – l'électron a-t-il une densité de probabilité non-nulle de se trouver sur le noyau? (Autrement dit, quand a-t-on $|\phi_{nlm}(0)|^2 \neq 0?$)

13.3. Supposons que l'électron soit à un instant t dans un état décrit par la fonction d'onde

$$\psi_t(\mathbf{r}) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right)^{3/2} \exp(-\alpha^2 r^2/2) \quad (13.129)$$

vis-à-vis d'un noyau situé en $r = 0$. Quelle est la probabilité de le trouver dans l'état stationnaire fondamental de l'atome d'hydrogène?

13.4. Un électron est dans l'état $n = 2$, $l = 1$, $m = 0$ de l'atome d'hydrogène. Quelle est sa fonction d'onde dans l'espace des impulsions?

13.5. Par combinaisons linéaires des fonctions propres $\phi_{n,l=1,m=0,\pm 1}$ de l'hydrogène, construire les orbitales p_x , p_y , p_z pour lesquelles la projection du moment cinétique orbital de l'électron est nulle le long des axes x , y , et z , respectivement. Représenter graphiquement ces fonctions d'onde. Construire aussi l'orbitale p_u pour laquelle la projection du moment cinétique orbital de l'électron est nulle le long d'un axe u faisant des angles α , β , et γ avec les axes x , y , et z .

13.6. En utilisant les fonctions génératrices des polynômes de Laguerre associés, montrer que la valeur moyenne de la distance radiale r dans l'état ϕ_{nlm} est

$$\langle r \rangle_{nlm} = \frac{a_\mu}{2Z} [3n^2 - l(l+1)] \quad (13.130)$$

13.7. Calculer le courant de probabilité dans la base $\{\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\phi\}$ de l'espace tridimensionnelle associée aux coordonnées sphériques. Représenter ce courant de probabilité pour quelques orbitales de l'hydrogène.

Chapitre 14

LE SPIN ET LE MOMENT CINETIQUE GENERAL

14.1 Le spin

14.1.1 Observation expérimentale du spin

En mécanique, un fait remarquable est la quantification du moment cinétique. Cette quantification peut être observée en plaçant des atomes dans un champ magnétique. En effet, si l'atome est dans un état de moment cinétique non-nul, alors ses charges électriques tournent autour d'un axe de rotation et leur courant électrique engendre un moment magnétique dipolaire $\hat{\mu}$. Ce dipole magnétique est défini par

$$\hat{\mu} \equiv \frac{1}{2} \int \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}) d^3 r \quad (14.1)$$

où $\hat{\mathbf{j}}_e$ est la densité de courant électrique défini par (10.17)-(10.18).¹ Par conséquent, le dipole magnétique est égal à

$$\hat{\mu} = \sum_{a=1}^N \frac{q_a}{2m_a} \hat{\mathbf{r}}_a \times \hat{\mathbf{p}}_a \quad (14.2)$$

pour un système de N charges électriques $\{q_a\}$ de masses $\{m_a\}$. Si on considère un atome d'hydrogène avec un seul électron tournant autour d'un proton qui est pratiquement immobile, le dipole magnétique (14.2) devient

$$\hat{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \hat{\mathbf{L}} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \hat{\mathbf{L}} \quad (14.3)$$

où $\hat{\mathbf{L}}$ est le moment cinétique orbital de l'électron et

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J Tesla}^{-1} \quad (14.4)$$

¹Dans le cas d'un courant I circulant dans un circuit fermé d'aire orientée \mathbf{A} , le moment magnétique vaut $\mu = I\mathbf{A}$ d'après (14.1).

est le *magnéton de Bohr*. Le magnéton de Bohr est le dipole magnétique engendré par l'électron sur l'orbite fondamentale du modèle de Bohr.

Le résultat (14.3) suggère qu'un atome avec plusieurs électrons aura un dipole magnétique égal à

$$\hat{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \hat{\mathbf{L}}_{\text{tot}} \quad (14.5)$$

où

$$\hat{\mathbf{L}}_{\text{tot}} = \sum_{a=1}^N \hat{\mathbf{L}}_a = \sum_{a=1}^N \hat{\mathbf{r}}_a \times \hat{\mathbf{p}}_a \quad (14.6)$$

est le moment cinétique orbital total du cortège électronique. Le noyau étant presque fixe, il ne contribue que de manière négligeable. En effet, le noyau possède aussi un dipole magnétique, mais le mouvement de ses charges est beaucoup plus lent dans le rapport $\frac{m_p}{m_e} \simeq 2000$. En fait, le dipole magnétique du noyau se mesure en *magnéton nucléaire*

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5.05 \cdot 10^{-27} \text{ J Tesla}^{-1} \quad (14.7)$$

Les phénomènes de magnétisme nucléaire sont donc en général 2000 fois plus petits que les phénomènes de magnétisme électronique.

Un atome avec un dipole magnétique $\hat{\mu}$ dans un champ magnétique statique $\mathbf{B}(\hat{\mathbf{r}})$ a une énergie potentielle égale à

$$\hat{V} = -\mathbf{B}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mu} \quad (14.8)$$

Si le champ magnétique pointe dans la direction z et que l'atome est dans un état propre de \hat{L}_z de valeur propre $\hbar m$, son énergie potentielle est

$$\hat{V} = -B_z(\hat{\mathbf{r}})\mu_m \quad (14.9)$$

avec $\mu_m = -m\mu_B$ avec un certain entier $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$.

Si on considère un faisceau d'atomes sortant d'un four et puisque le champ magnétique varie sur des distances macroscopiques, on peut traiter classiquement le mouvement des atomes d'après le théorème de Ehrenfest:

$$M\ddot{\mathbf{r}}_{\text{cl}} = \nabla [B_z(\mathbf{r}_{\text{cl}})\mu_m] \quad (14.10)$$

où M est la masse totale d'un atome et $\mathbf{r}_{\text{cl}} = \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle$ est le centre du paquet d'onde.

Si le champ magnétique était uniforme, il n'y aurait aucune force agissant sur les atomes et le faisceau ne serait pas défléchi. En 1921, O. Stern et F. Gerlach eurent l'idée de faire passer le faisceau atomique dans un champ magnétique inhomogène créé par une paire d'aimants comme représenté sur la fig. 14.1a. La figure 14.1b montre les lignes du champ magnétique entre les deux aimants. Dans l'axe de la paire d'aimants, les lignes du champ magnétique sont parallèles à l'axe

z de sorte que le gradient de champ magnétique y est vertical. Par conséquent, si le faisceau passe dans l'axe des aimants, ses atomes ressentiront une force verticale proportionnelle au gradient du champ magnétique.

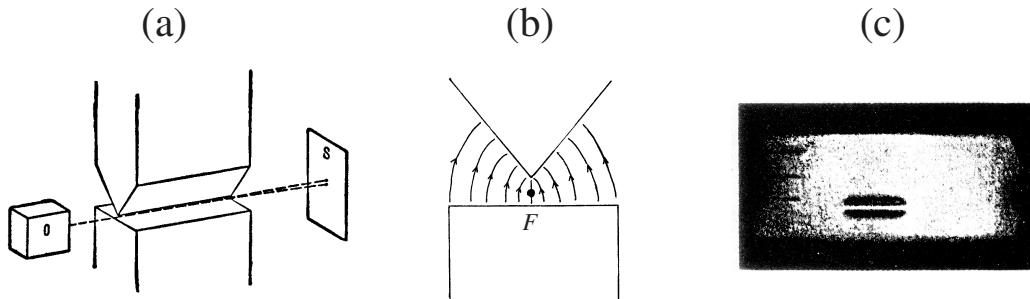


Fig. 14.1. (a) Schéma de l'appareil de Stern et Gerlach. Un faisceau atomique sort du four O , passe entre deux aimants dont l'un a une forme affutée et atteint un écran S qui est une plaque froide en verre. Les atomes s'y condensent. L'appareil est placé dans une enceinte sous un vide suffisamment poussé. (b) Les lignes du champ magnétique entre les deux aimants et la position F du faisceau atomique. (c) Séparation magnétique d'un faisceau de lithium par la méthode de Stern et Gerlach.

Si le champ magnétique dans l'axe $y = 0$ des aimants vaut

$$B_z(x, y, z) \simeq B_0 + G z \quad (14.11)$$

où G est le gradient du champ magnétique, les équations du mouvement (14.10) deviennent:

$$\begin{cases} M\ddot{x}_{\text{cl}} = 0 \\ M\ddot{y}_{\text{cl}} = 0 \\ M\ddot{z}_{\text{cl}} = G\mu_m \end{cases} \quad (14.12)$$

dont les solutions sont des trajectoires paraboliques

$$\begin{cases} x_{\text{cl}}(t) = vt \\ y_{\text{cl}}(t) = 0 \\ z_{\text{cl}}(t) = \frac{G\mu_m}{2M} t^2 \end{cases} \quad (14.13)$$

en supposant que les atomes sortent du four avec une vitesse v selon la direction x , que $x_{\text{cl}}(0) = y_{\text{cl}}(0) = z_{\text{cl}}(0) = 0$ et que $\dot{y}_{\text{cl}}(0) = \dot{z}_{\text{cl}}(0) = 0$.

Si les aimants ont une longueur L et que l'écran d'observation est situé directement après les aimants, la déflexion du faisceau est

$$z_{\text{cl}} = \frac{G\mu_m}{2M} \left(\frac{L}{v} \right)^2 \quad (14.14)$$

Pour un atome de lithium de masse $M \simeq 6.94m_u$, une longueur $L \simeq 10$ cm, un gradient de champ magnétique $G = 1600$ Tesla/m et une énergie cinétique $\frac{1}{2}Mv^2 \simeq 0.5$ eV, la déflexion est de l'ordre de

$$z_{\text{cl}} = -m \times 0.5 \text{ mm} \quad (14.15)$$

avec $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$. On devrait donc s'attendre à l'apparition d'un nombre impair de taches correspondant aux $2l+1$ valeurs possibles pour le nombre quantique magnétique m . Or l'expérience de Stern-Gerlach révéla seulement deux taches dans le cas du lithium (voir fig. 14.1c) comme si le moment cinétique prenait des valeurs demi-entières plutôt que des valeurs entières.

Vers 1925, S. Goudsmit et G. Uhlenbeck émirent l'hypothèse que les électrons ont un moment cinétique intrinsèque égal à $s = \frac{1}{2}$, ce qui permit d'expliquer les observations expérimentales. Ce moment cinétique intrinsèque est appelé le *spin de l'électron*. Le spin ne peut pas se réduire aux observables de position et d'impulsion associées à l'électron et il constitue donc un degré de liberté supplémentaire de l'électron. *Le spin d'une particule est donc défini comme le moment cinétique intrinsèque de cette particule.*

14.1.2 Spin et spineur

Au chapitre 12, nous avions déjà évoqué la possibilité mathématique de moment cinétique demi-entier, ce qui trouve son application dans le concept de spin. Le spin est donc un moment cinétique intrinsèque qui vient s'ajouter au moment cinétique orbital. Pour décrire le spin il n'existe pas de représentation de position ou d'impulsion et les états quantiques abstraits de Dirac prennent ici tout leur sens. Les opérateurs fondamentaux d'une particule de spin s sont donc

$$\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}} \text{ et } \hat{\mathbf{S}} \quad (14.16)$$

dont les relations de commutation sont

$$[\hat{r}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta} \quad (14.17)$$

$$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{S}}] = 0 \quad (14.18)$$

$$[\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{S}}] = 0 \quad (14.19)$$

$$[\hat{S}_\alpha, \hat{S}_\beta] = i\hbar\epsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{S}_\gamma \quad (14.20)$$

Ces opérateurs engendrent une algèbre dont on peut extraire des ECOC. Un ECOC possible est formé par les cinq opérateurs $\{\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\}$ qui admettent les états propres communs $|\mathbf{r}, m_s\rangle$ avec $m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$:

$$\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r}, m_s\rangle = \mathbf{r}|\mathbf{r}, m_s\rangle \quad (14.21)$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2|\mathbf{r}, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |\mathbf{r}, m_s\rangle \quad (14.22)$$

$$\hat{S}_z|\mathbf{r}, m_s\rangle = \hbar m_s |\mathbf{r}, m_s\rangle \quad (14.23)$$

Ces états propres sont définis comme les produits directs:

$$|\mathbf{r}, m_s\rangle = |\mathbf{r}\rangle \otimes |m_s\rangle \quad (14.24)$$

avec $|m_s\rangle = |s, m_s\rangle$. Le paramètre s est le spin de la particule. C'est une propriété intrinsèque qui ne change pas au cours du temps de sorte que l'opérateur

$$\hat{\mathbf{S}}^2 = \hbar^2 s(s+1) \hat{I} \quad (14.25)$$

joue peu de rôle.

Les états propres $|\mathbf{r}, m_s\rangle$ définissent une base orthonormée et complète de l'espace des états de la particule de spin s :

$$\langle \mathbf{r}', m'_s | \mathbf{r}, m_s \rangle = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta_{m'_s m_s} \quad (14.26)$$

$$\sum_{m_s=-s}^{+s} \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}, m_s\rangle \langle \mathbf{r}, m_s| = \hat{I} \quad (14.27)$$

On peut développer les états dans cette base

$$|\psi\rangle = \sum_{m_s=-s}^{+s} \int d\mathbf{r} \langle \mathbf{r}, m_s | \psi \rangle |\mathbf{r}, m_s\rangle \quad (14.28)$$

ce qui définit plusieurs fonctions d'onde

$$\psi_{m_s}(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r}, m_s | \psi \rangle \quad (14.29)$$

Le s -uple de ces fonctions d'onde est appelé un **spineur**. Le spineur décrit complètement l'état quantique d'une particule avec spin. La densité de probabilité que la particule se trouve en \mathbf{r} avec son spin dans l'état m_s est donnée par

$$|\psi_{m_s}(\mathbf{r})|^2 \quad (14.30)$$

qui est normalisé selon

$$\sum_{m_s=-s}^{+s} \int d\mathbf{r} |\psi_{m_s}(\mathbf{r})|^2 = 1 \quad (14.31)$$

Les relations

$$\hat{S}_{\pm} |\mathbf{r}, m_s\rangle = \hbar \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)} |\mathbf{r}, m_s \pm 1\rangle \quad (14.32)$$

permettent de déterminer comment les composantes x et y du spin agissent sur les états de spin d'après

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} (\hat{S}_+ + \hat{S}_-) \quad (14.33)$$

$$\hat{S}_y = \frac{1}{2i}(\hat{S}_+ - \hat{S}_-) \quad (14.34)$$

Une rotation active d'un angle η autour du vecteur unité \mathbf{n} transforme un état du système (14.16) selon

$$|\psi\rangle \rightarrow e^{-\frac{i}{\hbar}\eta\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{L}}} e^{-\frac{i}{\hbar}\eta\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{S}}} |\psi\rangle \quad (14.35)$$

L'opérateur

$$\hat{\mathbf{J}} \equiv \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}} \quad (14.36)$$

définit le moment cinétique total du système (14.16) qui est donné par la somme du moment cinétique orbital et du moment cinétique de spin.

14.1.3 Particules de spin 0, 1/2 et d'autres

Si le spin de la particule est nul, $s = 0$, le nombre quantique m_s ne prend qu'une seule valeur possible $m_s = 0$ et le spineur se réduit à une seule fonction d'onde comme on l'a considéré jusqu'à présent.

Pour une particule de spin $s = \frac{1}{2}$, le spineur (14.29) a deux composantes:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi_{+\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \\ \psi_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (14.37)$$

La composante $m_s = +\frac{1}{2}$ décrit l'amplitude de probabilité de trouver la particule en \mathbf{r} avec son spin pointant vers le haut. L'autre composante $m_s = -\frac{1}{2}$ est l'amplitude que la particule ait son spin pointant vers le bas.

La normalisation du spineur (14.37) est établie par la condition

$$\int d\mathbf{r} |\psi_{+\frac{1}{2}}(\mathbf{r})|^2 + \int d\mathbf{r} |\psi_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{r})|^2 = \int d\mathbf{r} \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) = 1 \quad (14.38)$$

Dans la représentation spinorielle (14.37) les opérateurs de spin deviennent des matrices $(2s+1) \times (2s+1)$ que l'on peut déterminer d'après les relations (14.22), (14.23) et (14.32):

$$\langle m'_s | \hat{\mathbf{S}}^2 | m_s \rangle = \hbar^2 s(s+1) \delta_{m'_s m_s} \quad (14.39)$$

$$\langle m'_s | \hat{S}_z | m_s \rangle = \hbar m_s \delta_{m'_s m_s} \quad (14.40)$$

$$\langle m'_s | \hat{S}_\pm | m_s \rangle = \hbar \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)} \delta_{m'_s m_s \pm 1} \quad (14.41)$$

Pour un spin $s = \frac{1}{2}$, nous aurons les matrices

$$\mathbf{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (14.42)$$

$$\mathbf{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} +1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (14.43)$$

$$\mathbf{S}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (14.44)$$

$$\mathbf{S}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (14.45)$$

Les relations (14.33) et (14.34) nous donnent les matrices des composantes x et y du spin:

$$\mathbf{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (14.46)$$

$$\mathbf{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ +i & 0 \end{pmatrix} \quad (14.47)$$

On introduit ici les matrices de Pauli d'après

$$\mathbf{S}_\alpha = \frac{\hbar}{2} \sigma_\alpha \quad (14.48)$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ +i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} +1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (14.49)$$

Ces matrices hermitiennes ont les propriétés suivantes:

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \mathbf{I} \quad (14.50)$$

$$\sigma_x \sigma_y = i \sigma_z, \quad \sigma_z \sigma_x = i \sigma_y, \quad \sigma_y \sigma_z = i \sigma_x \quad (14.51)$$

$$\text{tr } \sigma_x = \text{tr } \sigma_y = \text{tr } \sigma_z = 0 \quad (14.52)$$

Une rotation d'un angle η autour de l'axe z est par exemple donnée par

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\eta S_z} = e^{-\frac{i\eta}{2}\sigma_z} = \begin{pmatrix} e^{-\frac{i\eta}{2}} & 0 \\ 0 & e^{+\frac{i\eta}{2}} \end{pmatrix} \quad (14.53)$$

Si on effectue un tour de $\eta = 2\pi$ autour de l'axe z , on remarque que l'on ne retrouve pas l'état de départ car

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\eta S_z} \Big|_{\eta=2\pi} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (14.54)$$

Il faut tourner deux fois autour de l'axe z , c'est-à-dire d'un angle $\eta = 4\pi$, pour retrouver l'état de départ car

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\eta S_z} \Big|_{\eta=4\pi} = \begin{pmatrix} +1 & 0 \\ 0 & +1 \end{pmatrix} \quad (14.55)$$

Cette propriété montre que les spineurs de spin demi-entier sont doublement valués: il faut une rotation de 4π pour retrouver l'état quantique de départ d'un spin demi-entier. Par contre, il suffit d'une rotation de 2π pour retrouver l'état quantique de départ dans le cas d'un spin entier. Ainsi, les spins entiers et demi-entiers se comportent différemment sous l'effet des rotations.

Il y a lieu de faire ici la remarque que l'existence de particules de spin entier et d'autres de spin demi-entier trouve son origine dans le fait que le groupe des rotations propres $SO(3)$ est doublement connecté. La table 14.1 donne des exemples de particules de différents spins.

Table 14.1. Exemples de spins de particules.

$s = 0$	$s = \frac{1}{2}$	$s = 1$	$s = \frac{3}{2}$...
noyau ${}^4\text{He}$	électron	deutéron	noyau ${}^7\text{Li}$	
atome ${}^4\text{He}$	proton	noyau ${}^{14}\text{N}$:
noyau ${}^{12}\text{C}$	neutron			:
atome ${}^{12}\text{C}$	noyau ${}^3\text{He}$			
pions π^\pm, π^0	atome ${}^3\text{He}$			
atome d'hydrogène				
				:

14.1.4 Interaction d'une particule avec spin

De manière générale le hamiltonien d'une particule avec spin sera une fonction des opérateurs fondamentaux (14.16):

$$\hat{H} = \hat{H}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{S}}) \quad (14.56)$$

En particulier, si la particule est plongée dans un champ magnétique $\mathbf{B}(\mathbf{r})$, on doit s'attendre à une contribution supplémentaire provenant du dipole magnétique $\hat{\boldsymbol{\mu}}_s$ dû au spin de la particule

$$\hat{V}_s = -\mathbf{B}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_s \quad (14.57)$$

Le dipole magnétique de spin est également proportionnel au moment cinétique correspondant qui est ici le moment cinétique de spin, en analogie avec (14.3). Cependant comme le spin est une propriété qui ne se réfère pas au déplacement orbital d'une charge électrique comme dans (14.2), il est possible que le moment magnétique de spin diffère du moment magnétique orbital élémentaire $\mu = \frac{q\hbar}{2m}$ où q est la charge de la particule et m sa masse. Pour tenir compte de cette possibilité, on introduit un facteur g . On définit ainsi

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_s \equiv g \frac{q}{2m} \hat{\mathbf{S}} \quad (14.58)$$

où q est la charge de la particule, m sa masse et g est donc une propriété supplémentaire associée à la particule et qui définit son dipole magnétique intrinsèque.

Pour un électron, nous avons

$$\text{électron: } \hat{\boldsymbol{\mu}}_s = -\frac{g_e e}{2m_e} \hat{\mathbf{S}} = -g_e \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{\mathbf{S}} \quad (14.59)$$

en termes du magnéton de Bohr (14.4) avec le facteur

$$\text{électron: } g_e = 2 \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} + \dots \right) = 2.002319304386(20) \quad (14.60)$$

La valeur $g_e = 2$ est prédite par l'hypothèse simple que $\mu_s = -\mu_B$. Cette valeur est aussi prédite par la théorie quantique relativiste de Dirac, tandis que la correction $\frac{\alpha}{\pi}$ est une prédiction de l'électrodynamique quantique qui tient compte du fait que l'électron interagit avec son propre champ électromagnétique. Des termes d'ordres supérieurs sont connus dans le développement (14.60) en puissance de la constante de structure fine α .

Pour un proton qui est une autre particule de spin $\frac{1}{2}$ nous avons

$$\text{proton: } \hat{\boldsymbol{\mu}}_s = +g_p \frac{\mu_N}{\hbar} \hat{\mathbf{S}} \quad (14.61)$$

en termes du magnéton nucléaire (14.7) et avec le facteur

$$\text{proton: } g_p = 2 \frac{\mu_p}{\mu_N} = 2 \times 2.792847386(63) \quad (14.62)$$

On remarque que ce facteur est beaucoup plus grand pour le proton que pour l'électron ce qui s'explique par le fait que le proton est composé de trois quarks de valence et possède donc une structure interne non-triviale. Pour la même raison, le neutron qui est aussi de spin $s = \frac{1}{2}$ possède aussi un dipole magnétique important en dépit du fait qu'il s'agit d'une particule électriquement neutre:

$$\text{neutron: } \hat{\boldsymbol{\mu}}_s = +g_n \frac{\mu_N}{\hbar} \hat{\mathbf{S}} \quad (14.63)$$

avec le facteur

$$\text{neutron: } g_n = 2 \frac{\mu_n}{\mu_N} = -2 \times 1.91304275(45) \quad (14.64)$$

qui est même de signe opposé suggérant que les charges électriques des quarks “tournent” en sens opposé au spin, contrairement au proton.

Considérons une particule avec spin dans un champ électromagnétique. Pour obtenir le hamiltonien de ce système, il faut ajouter le potentiel d’interaction (14.57) avec (14.58) au hamiltonien (10.153) déjà obtenu pour une particule sans spin ($N = 1$). On trouve

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} [\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t)]^2 + q\Phi(\hat{\mathbf{r}}, t) - \frac{gq}{2m} \mathbf{B}(\hat{\mathbf{r}}, t) \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (14.65)$$

Si le système est plongé dans un champ magnétique uniforme pour lequel $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$, le développement de (14.65) donne

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + q\Phi(\hat{\mathbf{r}}) - \frac{q}{2m} \mathbf{B} \cdot \left(\underbrace{\hat{\mathbf{L}}}_{(1)} + \underbrace{g\hat{\mathbf{S}}}_{(2)} \right) + \underbrace{\frac{q^2}{8m} (\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{r}})^2}_{(3)} \quad (14.66)$$

ce qui montre que le dipole magnétique total est égal à la somme du dipole magnétique orbital et du dipole magnétique de spin

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\text{tot}} = \hat{\boldsymbol{\mu}}_{\text{orb}} + \hat{\boldsymbol{\mu}}_s = \frac{q}{2m} (\hat{\mathbf{L}} + g\hat{\mathbf{S}}) \quad (14.67)$$

Le terme No.1 est responsable de l’effet Zeeman normal, le terme No.2 de l’effet Zeeman anormal et le terme No.3 de l’effet Zeeman quadratique.

En représentation spinorielle de position (14.29), l’équation d’évolution temporelle correspondant au hamiltonien (14.65) est un ensemble de $2s+1$ équations de Schrödinger couplées au travers du nouveau terme dû au dipole de spin:

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t\psi_{m_s}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2m} [-i\hbar\nabla - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]^2 \psi_{m_s}(\mathbf{r}, t) + q\Phi(\mathbf{r}, t)\psi_{m_s}(\mathbf{r}, t) \\ &\quad - \frac{gq}{2m} \sum_{m'_s=-s}^{+s} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{S}_{m_s m'_s} \psi_{m'_s}(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (14.68)$$

où $\mathbf{S}_{m_s m'_s}$ sont les éléments de matrice des trois composantes du spin.

On notera que, pour une particule de spin $s = \frac{1}{2}$ et de facteur $g = 2$, le hamiltonien (14.65) peut se réécrire sous la forme

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \{ \boldsymbol{\sigma} \cdot [\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t)] \}^2 + q\Phi(\hat{\mathbf{r}}, t) \quad (14.69)$$

en termes des matrices de Pauli. Cette expression montre que le terme de moment magnétique de spin peut être absorbé dans la partie cinétique du hamiltonien. L’équation d’onde correspondante pour le spineur (14.37) est appelée l’équation de Pauli qui généralise l’équation de Schrödinger aux particules de spin $s = \frac{1}{2}$ avec $g = 2$.

14.1.5 Système de plusieurs particules avec spin

L'algèbre des opérateurs d'un système de N particules avec spin, de masse $\{m_a\}_{a=1}^N$ et de charges électriques $\{q_a\}_{a=1}^N$ est engendré par les opérateurs fondamentaux

$$\hat{\mathbf{r}}_a, \quad \hat{\mathbf{p}}_a \quad \text{et} \quad \hat{\mathbf{S}}_a \quad \text{avec} \quad a = 1, 2, 3, \dots, N \quad (14.70)$$

et dont les commutateurs sont

$$[\hat{r}_{a\alpha}, \hat{p}_{b\beta}] = i\hbar\delta_{ab}\delta_{\alpha\beta} \quad (14.71)$$

$$[\hat{r}_{a\alpha}, \hat{S}_{b\beta}] = 0 \quad (14.72)$$

$$[\hat{p}_{a\alpha}, \hat{S}_{b\beta}] = 0 \quad (14.73)$$

$$[\hat{S}_{a\alpha}, \hat{S}_{b\beta}] = i\hbar\epsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{S}_{a\gamma}\delta_{ab} \quad (14.74)$$

Un ECOC possible est donné par

$$\{\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{S}}_1^2, \hat{S}_{1z}, \hat{\mathbf{r}}_2, \hat{\mathbf{S}}_2^2, \hat{S}_{2z}, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N, \hat{\mathbf{S}}_N^2, \hat{S}_{Nz}\} \quad (14.75)$$

dont les vecteurs propres communs sont

$$|\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N\rangle = |\mathbf{r}_1\sigma_1\rangle \otimes \dots \otimes |\mathbf{r}_N\sigma_N\rangle \quad (14.76)$$

où l'on a utilisé la notation $\sigma_a = m_{sa}$.

Le moment cinétique total de ce système est donné par

$$\hat{\mathbf{J}}_{\text{tot}} = \sum_{a=1}^N \hat{\mathbf{L}}_a + \sum_{a=1}^N \hat{\mathbf{S}}_a = \hat{\mathbf{L}}_{\text{tot}} + \hat{\mathbf{S}}_{\text{tot}} \quad (14.77)$$

où $\hat{\mathbf{L}}_a = \hat{\mathbf{r}}_a \times \hat{\mathbf{p}}_a$.

Le hamiltonien total du système dans un champ électromagnétique est donné par

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \sum_{a=1}^N \left\{ \frac{1}{2m_a} [\hat{\mathbf{p}}_a - q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}_a, t)]^2 + q_a\Phi(\hat{\mathbf{r}}_a, t) - \frac{g_a q_a}{2m_a} \mathbf{B}(\hat{\mathbf{r}}_a, t) \cdot \hat{\mathbf{S}}_a \right\} \quad (14.78)$$

Le dipole magnétique total de ce système est donné par

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\text{tot}} = \sum_{a=1}^N \frac{q_a}{2m_a} (\hat{\mathbf{L}}_a + g_a \hat{\mathbf{S}}_a) \quad (14.79)$$

14.1.6 Principe de la résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire est l'effet de résonance quand une onde électromagnétique radio-fréquence interagit avec le spin des noyaux qui composent la matière. Cet effet fut découvert en 1946 et il a connu des développements extrêmement importants jusqu'à la mise sur pied de l'imagerie par RMN qui est basée sur les techniques de spectroscopie RMN bidimensionnelle inventées dans les années septante par Jean Jeener de l'ULB.

Dans la matière, un des noyaux les plus communs est celui de l'atome d'hydrogène: il s'agit d'un proton de spin $s = \frac{1}{2}$. Si le noyau est dans un champ magnétique uniforme on peut supposer qu'il reste fixé en un point \mathbf{r} de l'espace de sorte que son hamiltonien d'interaction se réduit à

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\mathbf{B} \cdot \hat{\mu}_s = -\frac{g_p \mu_N}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}} \\ &= -\frac{g_p \mu_N}{2} \mathbf{B} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}\end{aligned}\quad (14.80)$$

en termes des matrices de Pauli (14.49). L'équation de Schrödinger devient donc

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = -\frac{g_p \mu_N}{2} \mathbf{B} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \Psi \quad (14.81)$$

avec le spinor

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} \quad (14.82)$$

qui ne dépend pas de l'espace.

Si le champ magnétique pointe dans la direction z , $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$, l'équation (14.81) devient

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d\psi_+}{dt} = -\frac{1}{2} g_p \mu_N B \psi_+ \\ i\hbar \frac{d\psi_-}{dt} = +\frac{1}{2} g_p \mu_N B \psi_- \end{cases} \quad (14.83)$$

dont les solutions sont

$$\begin{cases} \psi_+(t) = \psi_+(0)e^{+i\omega t} \\ \psi_-(t) = \psi_-(0)e^{-i\omega t} \end{cases} \quad (14.84)$$

avec la pulsation:

$$\omega = \frac{g_p \mu_N B}{2\hbar} \quad (14.85)$$

Les niveaux d'énergie sont

$$E_{\pm} = \pm \hbar \omega = \pm \frac{1}{2} g_p \mu_N B \quad (14.86)$$

comme représenté sur la fig. 14.2.

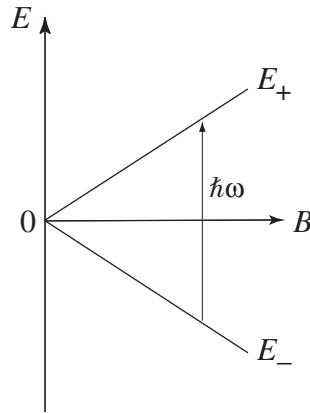


Fig. 14.2. Niveaux d'énergie du spin d'un proton dans un champ magnétique uniforme en fonction de l'amplitude de ce champ B .

Ce système à deux niveaux peut absorber une onde électromagnétique de fréquence angulaire

$$\omega_c = \frac{E_+ - E_-}{\hbar} = 2\omega = \frac{g_p \mu_N B}{\hbar} = \frac{g_p e B}{2m_p} \quad (14.87)$$

Cette fréquence angulaire n'est rien d'autre que la fréquence de précession du spin dans le champ magnétique, appelée la *fréquence cyclotron*. En effet, les équations d'évolution des valeurs moyennes des trois composantes du spin sont

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{S}} \rangle = -\frac{g_p \mu_N}{\hbar} \mathbf{B} \times \langle \hat{\mathbf{S}} \rangle \quad (14.88)$$

Pour un champ magnétique dans la direction z , ces équations deviennent

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} \langle \hat{S}_x \rangle = -\frac{g_p \mu_N B}{\hbar} \langle \hat{S}_y \rangle \\ \frac{d}{dt} \langle \hat{S}_y \rangle = +\frac{g_p \mu_N B}{\hbar} \langle \hat{S}_x \rangle \\ \frac{d}{dt} \langle \hat{S}_z \rangle = 0 \end{array} \right. \quad (14.89)$$

dont les solutions sont

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \hat{S}_x \rangle_t = \langle \hat{S}_x \rangle_0 \cos \omega_c t - \langle \hat{S}_y \rangle_0 \sin \omega_c t \\ \langle \hat{S}_y \rangle_t = \langle \hat{S}_x \rangle_0 \sin \omega_c t + \langle \hat{S}_y \rangle_0 \cos \omega_c t \\ \langle \hat{S}_z \rangle_t = \langle \hat{S}_z \rangle_0 \end{array} \right. \quad (14.90)$$

Une onde électromagnétique peut donc entrer en résonance avec la précession du spin dans le champ magnétique et être absorbée, ce qui a pour effet d'effectuer

une transition $E_- \rightarrow E_+$. Pour un champ magnétique de l'ordre de $B = 1$ Tesla, cette fréquence cyclotron de résonance magnétique nucléaire est de l'ordre de

$$\omega_c \simeq 2.7 \cdot 10^8 \text{ radians/sec} \quad (14.91)$$

ce qui correspond à des ondes radio-fréquences très aisées à produire et à recevoir.

Remarque: Il existe également un phénomène de résonance magnétique électronique avec les dipôles magnétiques de spin des électrons. Comme le dipole magnétique de l'électron est d'environ $\frac{m_p}{m_e} \simeq 2000$ fois plus grand que le dipole magnétique du proton, la fréquence de cette résonance se situe dans les micro-ondes avec $\omega_c \simeq 1.8 \cdot 10^{11}$ radians/sec pour un champ magnétique $B = 1$ Tesla.

Le phénomène de résonance magnétique nucléaire est à la base d'une des méthodes d'imagerie médicale les plus modernes qui permet de cartographier de manière non-invasive l'intérieur du corps humain. Cette technique permet de détecter des tumeurs cancéreuses et également d'observer le fonctionnement du cerveau. [cf. le numéro spécial de la Recherche "Voir dans le cerveau", 289 (juillet-août 1996)].

Cette méthode effectue des images tomographiques de la concentration des protons dans l'organisme. Le terme tomographie vient du grec "tomos" qui veut dire tranche et "graphos" qui signifie image. Il s'agit donc d'une succession d'images de tranches virtuelles du corps humain. Ces cartes sont réalisées en plaçant le corps humain dans un gradient de champ magnétique statique.

Dans un tel gradient, la fréquence de résonance varie d'un endroit à l'autre. Si le spectromètre est réglé sur une fréquence donnée ω_c , la résonance se produit dans une zone bien déterminée que l'on peut déplacer en changeant le champ magnétique statique. Cette méthode permet d'atteindre une résolution de l'ordre du millimètre. Les signaux de résonance sont traités par ordinateur pour reconstituer une image tridimensionnelle du corps humain. On notera que l'imagerie RMN peut également trouver des applications non-médicales.

14.1.7 Retour à l'expérience de Stern et Gerlach

Avec les outils développés ci-dessus, nous pouvons analyser en détail l'expérience de Stern et Gerlach.

Considérons un faisceau d'atomes de lithium dont le moment cinétique total du cortège électronique est demi-entier. Ce faisceau traverse l'appareil de Stern-Gerlach où il rencontre un gradient de champ magnétique que l'on suppose de la forme (14.11). On suppose de plus que le faisceau se propage dans le plan axial de l'aimant où seule la composante z du champ magnétique est non-nulle. Le hamiltonien de ce système est donc

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2M} - \mathbf{B}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} \quad (14.92)$$

avec

$$\mathbf{B}(\hat{\mathbf{r}}) \simeq B_z(\hat{\mathbf{r}}) \mathbf{e}_z \simeq (B_0 + G\hat{z}) \mathbf{e}_z \quad (14.93)$$

et

$$\hat{\mu} = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \hat{\mathbf{J}} \quad (14.94)$$

avec le facteur g de l'atome de lithium et un moment cinétique total demi-entier:

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hbar^2 j(j+1)\hat{I} \quad \text{avec} \quad j = \frac{1}{2} \quad (14.95)$$

L'état quantique de ce système est décrit par le spinor

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}, t) \\ \psi_-(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \quad (14.96)$$

Les équations d'évolution de ce système sont:

$$i\hbar\partial_t\psi_+ = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\psi_+ + \frac{g\mu_B}{2}(B_0 + Gz)\psi_+ \quad (14.97)$$

$$i\hbar\partial_t\psi_- = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\psi_- - \frac{g\mu_B}{2}(B_0 + Gz)\psi_- \quad (14.98)$$

Il s'agit de deux équations de Schrödinger découplées. Les conditions initiales peuvent être choisies comme deux paquets d'onde gaussiens centrés en $\langle x \rangle_{0\pm} = \langle y \rangle_{0\pm} = \langle z \rangle_{0\pm} = 0$ avec une modulation dans la direction x qui donne à chacun une impulsion initiale $\langle p_x \rangle_{0\pm} = Mv$, et $\langle p_y \rangle_{0\pm} = \langle p_z \rangle_{0\pm} = 0$. A la sortie du four, les deux paquets d'onde vont évoluer différemment car les éqs. (14.97) et (14.98) sont différentes. D'après le théorème d'Ehrenfest, le centre de probabilité va suivre précisément les trajectoires classiques (14.13) c'est-à-dire

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle x \rangle_{t\pm} = vt \\ \langle y \rangle_{t\pm} = 0 \\ \langle z \rangle_{t\pm} = \pm\frac{g\mu_B G}{4M} t^2 \end{array} \right. \quad (14.99)$$

Au niveau de la plaque de verre froide qui collecte les atomes de lithium, la densité de probabilité de trouver la particule avec son spin vers le haut est centrée sur un point plus élevé que celle de trouver la particule avec son spin vers le bas comme représenté schématiquement sur la fig. 14.3.

La densité de probabilité au niveau de la plaque est la valeur moyenne

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = \langle \delta(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) \rangle_t = |\psi_+(\mathbf{r}, t)|^2 + |\psi_-(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (14.100)$$

Comme les deux fonctions d'onde ψ_{\pm} ont des maxima différents séparés de

$$\Delta z = \frac{g\mu_B G}{2M} \left(\frac{L}{v} \right)^2 \quad (14.101)$$

il apparaîtra deux taches sur la plaque collectrice de verre. La densité de probabilité (14.100) est normalisée selon

$$\int \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \int |\psi_+(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} + \int |\psi_-(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = 1 \quad (14.102)$$

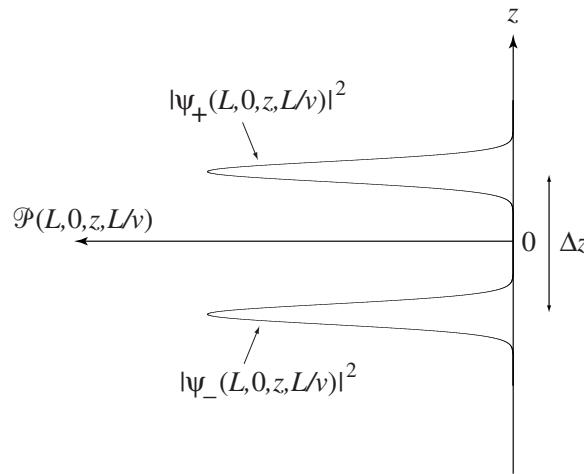


Fig. 14.3. Densité de probabilité le long de l'axe vertical z à la sortie de l'appareil de Stern-Gerlach en $x = L$, $y = 0$ et $t = L/v$.

On remarquera que toute l'évolution temporelle dans l'appareil de Stern-Gerlach a un caractère strictement unitaire tout à fait évident avant le contact avec la plaque de verre.

Lors du contact avec la plaque collectrice froide, les atomes du faisceau interagissent avec tous les atomes de la plaque de verre. Les atomes du faisceau se condensent sur le verre où ils forment alors des états liés avec la surface du verre après avoir perdu leur énergie cinétique en énergie de vibration à l'intérieur de la plaque de verre. Ce processus de transfert d'énergie est strictement hamiltonien et unitaire mais il fait intervenir un nombre extrêmement grand de degrés de liberté. L'appareil de Stern-Gerlach réalise ainsi une mesure du spin des atomes du faisceau.

Si on effectue un petit trou dans l'écran S de la fig. 14.1a et que l'on centre ce trou sur la tache supérieure, le faisceau après le trou ne contiendra que des atomes dont le spin pointe vers le haut. L'appareil de Stern-Gerlach peut donc servir de polariseur atomique au même titre que des filtres polaroïdes servent de polariseur d'un faisceau lumineux.

Après l'écran, l'autre composante $\psi_-(\mathbf{r}, t)$ du spineur a interagi avec l'écran et a disparu du faisceau qui sort du trou S . Après l'écran, il ne subsiste donc que la composante $\psi_+(\mathbf{r}, t)$ du spineur dans le faisceau. L'état quantique global est alors composé de $\psi_+(\mathbf{r}, t)$ qui continue son évolution en vol libre après l'écran

et de l'autre composante qui est maintenant entrée en collision avec la matière de l'écran avec laquelle cette composante forme un état extrêmement enchevêtré. Seule la partie $\psi_+(\mathbf{r}, t)$ est encore utilisable. Cependant, on notera que $\psi_+(\mathbf{r}, t)$ ne définit pas un état normalisé parce que la composante $\psi_-(\mathbf{r}, t)$ a été absorbée par l'écran. Si on veut utiliser $\psi_+(\mathbf{r}, t)$ pour une expérience envisagée après l'écran il y a lieu de redéfinir un état quantique normalisé donné par le nouveau spinor:

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}, t) \\ \sqrt{\int |\psi_+(\mathbf{r}, t)|^2 d^3 r} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (14.103)$$

à la place de (14.96). Ce nouveau spinor ne décrit plus que la partie de l'état quantique qui correspond aux atomes encore en vol libre après l'écran et avec leur spin pointant vers le haut. On remarquera que ce que nous venons de définir n'est rien d'autre que la "réduction du paquet d'onde" donnée par (8.165) lors de la mesure de la composante $m = +\frac{1}{2}$ du spin. Cette réduction du paquet d'onde s'introduit ici naturellement sans que l'on ait à douter du caractère hamiltonien de toute l'évolution temporelle de l'appareil de Stern-Gerlach.

14.2 Le moment cinétique général

Dans un système de plusieurs particules, les moments cinétiques orbitaux et de spins s'ajoutent les uns aux autres d'après (14.77). Comme chacun des moments cinétiques obéit aux mêmes relations de commutation, il en est de même du moment cinétique total $\hat{\mathbf{J}}$ pour lequel

$$[\hat{J}_\alpha, \hat{J}_\beta] = i \hbar \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{J}_\gamma \quad (14.104)$$

avec $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$. Par conséquent, on peut effectuer pour tous les moments cinétiques le même raisonnement qu'au chapitre 12 pour en trouver les états propres.

Les trois composantes de $\hat{\mathbf{J}}$ n'admettront jamais des états propres communs. Par contre, il est possible de trouver des états propres communs à $\hat{\mathbf{J}}^2$ et à \hat{J}_z par exemple:

$$\hat{\mathbf{J}}^2 |jm\rangle = \hbar^2 j(j+1) |jm\rangle \quad (14.105)$$

$$\hat{J}_z |jm\rangle = \hbar m |jm\rangle \quad (14.106)$$

Les états propres et les valeurs propres correspondantes se recherchent par la méthode décrite au chapitre 12. Dans le cas du moment cinétique orbital, il avait été nécessaire d'exclure les valeurs demi-entières du moment cinétique. Cependant, pour un moment cinétique général, ces valeurs ne doivent plus être exclues et les nombres quantiques j et m prennent les valeurs:

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, 3, \dots \quad (14.107)$$

$$m = -j, -j+1, -j+2, \dots, j-2, j-1, j \quad (14.108)$$

Le nombre quantique magnétique m peut prendre $2j+1$ valeurs possibles pour j fixé.

Les opérateurs de montée et de descente

$$\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y \quad (14.109)$$

agissent sur les états propres selon

$$\hat{J}_\pm |jm\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle \quad (14.110)$$

Ces relations permettent d'écrire les opérateurs de moment cinétique sous forme matricielle car

$$\langle j'm' | \hat{J}_\pm | jm \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \delta_{j'j} \delta_{m', m \pm 1} \quad (14.111)$$

de sorte que

$$\begin{aligned} \langle j'm' | \hat{J}_x | jm \rangle &= \frac{\hbar}{2} \delta_{j'j} \left[\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \delta_{m', m+1} \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \delta_{m', m-1} \right] \end{aligned} \quad (14.112)$$

$$\begin{aligned} \langle j'm' | \hat{J}_y | jm \rangle &= \frac{\hbar}{2i} \delta_{j'j} \left[\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \delta_{m', m+1} \right. \\ &\quad \left. - \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \delta_{m', m-1} \right] \end{aligned} \quad (14.113)$$

$$\langle j'm' | \hat{J}_z | jm \rangle = \hbar m \delta_{j'j} \delta_{m'm} \quad (14.114)$$

$$\langle j'm' | \hat{\mathbf{J}}^2 | jm \rangle = \hbar^2 j(j+1) \delta_{j'j} \delta_{m'm} \quad (14.115)$$

Pour un moment cinétique $j = 0$, ces matrices se réduisent à des nombres qui sont tous nuls.

Pour un moment cinétique $j = \frac{1}{2}$, on retrouve les matrices (14.46), (14.47), (14.43) et (14.42).

Pour un moment cinétique, $j = 1$, on trouve

$$\mathbf{J}_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (14.116)$$

$$\mathbf{J}_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ +i & 0 & -i \\ 0 & +i & 0 \end{pmatrix} \quad (14.117)$$

$$\mathbf{J}_z = \hbar \begin{pmatrix} +1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (14.118)$$

Une rotation active d'un angle η autour de l'axe \mathbf{n} est encore donnée par la transformation unitaire

$$|\psi\rangle \rightarrow \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\eta \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{J}}\right) |\psi\rangle \quad (14.119)$$

14.3 Addition de deux moments cinétiques

Dans un atome, les électrons tournent autour du noyau et ils ont chacun un moment cinétique de spin. Dans le noyau lui-même, les nucléons tournent autour du "centre" du noyau avec chacun leurs moments cinétiques orbital et de spin. L'addition de tous ces moments cinétiques constituent donc un problème essentiel à résoudre pour comprendre la structure des atomes et des noyaux et ce d'autant plus que les noyaux et les atomes ont un moment cinétique total qui caractérise l'état quantique global du système.

La description de tels systèmes se formule souvent au niveau des orbitales que les électrons ou les nucléons occupent. Chacune de ces orbitales est définie comme un état propre du moment cinétique orbital ainsi que celui de spin, et ce pour toutes les particules constituant le système. Le produit direct de tous ces états propres des moments cinétiques individuels forme une base de la partie angulaire de l'espace des états.

Comme on s'attend à ce que le système global soit un état propre du moment cinétique total, une question importante est de connaître le lien entre cet état propre et la base décrite ci-dessus.

On remarquera qu'il peut exister plusieurs états propres du moment cinétique total décrits non seulement par les nombres quantiques du moment cinétique total mais également par d'autres nombres quantiques qui tiennent compte des excitations angulaires possibles de chacune des particules du système. Tous ces états propres du moment cinétique total forment donc une autre base de la partie angulaire de l'espace des états et le lien entre cette nouvelle base et celle de départ constitue un changement de base qu'il est important de connaître car les états propres du hamiltonien total sont certainement plus proches des états de la nouvelle base, puisque le moment cinétique total est conservé d'après $[\hat{H}_{\text{tot}}, \hat{\mathbf{J}}_{\text{tot}}] = 0$. La base de départ sert essentiellement à formuler le problème pour un système à plusieurs particules.

Comme l'addition de tous les moments cinétiques peut se réduire à une suite d'additions de moments cinétiques deux à deux, nous considérerons l'addition de deux moments cinétiques $\hat{\mathbf{j}}_1$ et $\hat{\mathbf{j}}_2$:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{j}}_1 + \hat{\mathbf{j}}_2 \quad (14.120)$$

Il peut s'agir de deux moments cinétiques de spin, de deux moments cinétiques orbitaux, ou d'un moment cinétique orbital et d'un moment cinétique de spin.

Parmi les opérateurs des moments cinétiques $\hat{\mathbf{j}}_1$ et $\hat{\mathbf{j}}_2$, on trouve un ECOC de départ donné par

$$\text{ECOC individuel: } \{\hat{\mathbf{j}}_1^2, \hat{j}_{1z}, \hat{\mathbf{j}}_2^2, \hat{j}_{2z}\} \quad (14.121)$$

qui définit une base de vecteurs propres communs:

$$|j_1 m_1; j_2 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle \quad (14.122)$$

avec

$$j_a = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (14.123)$$

et

$$-j_a \leq m_a \leq +j_a \quad (14.124)$$

pour $a = 1, 2$. Les états propres (14.122) sont des produits directs d'états propres des moments cinétiques individuels. C'est dans une telle base qu'il est commode de formuler la description d'un système à plusieurs particules. Les états (14.122) forment une base orthonormée et complète d'un sous-espace des états $\mathcal{E}(j_1, j_2)$ de dimension:

$$\dim \mathcal{E}(j_1, j_2) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \quad (14.125)$$

Cependant il est intéressant de trouver un nouvel ECOC qui inclut le carré $\hat{\mathbf{J}}^2$ du moment cinétique total (14.120) et sa projection \hat{J}_z le long de l'axe z . Les deux nombres quantiques associés à ces opérateurs ne suffisent néanmoins pas à décrire les états car ceux-ci ont besoin de quatre nombres quantiques comme c'est le cas pour les états (14.122). Il faut donc trouver deux opérateurs supplémentaires qui commutent avec les deux précédents. Un choix possible pour ces deux opérateurs supplémentaires est de prendre $\hat{\mathbf{j}}_1^2$ et $\hat{\mathbf{j}}_2^2$ comme nous le montrons dans la suite. Nous avons que

$$\hat{J}_z = \hat{j}_{1z} + \hat{j}_{2z} \quad (14.126)$$

et

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = (\hat{\mathbf{j}}_1 + \hat{\mathbf{j}}_2)^2 = \hat{\mathbf{j}}_1^2 + \hat{\mathbf{j}}_2^2 + 2\hat{\mathbf{j}}_1 \cdot \hat{\mathbf{j}}_2 \quad (14.127)$$

Si on introduit les opérateurs de montée et de descente des moments cinétiques individuels

$$\hat{j}_{a\pm} \equiv \hat{j}_{ax} \pm i \hat{j}_{ay} \quad (14.128)$$

avec $a = 1, 2$, nous avons que

$$\hat{j}_{ax} = \frac{\hat{j}_{a+} + \hat{j}_{a-}}{2} \quad (14.129)$$

$$\hat{j}_{ay} = \frac{\hat{j}_{a+} - \hat{j}_{a-}}{2i} \quad (14.130)$$

et

$$\hat{\mathbf{j}}_1 \cdot \hat{\mathbf{j}}_2 = \frac{1}{2}(\hat{j}_{1+}\hat{j}_{2-} + \hat{j}_{1-}\hat{j}_{2+}) + \hat{j}_{1z}\hat{j}_{2z} \quad (14.131)$$

de sorte que

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{\mathbf{j}}_1^2 + \hat{\mathbf{j}}_2^2 + 2\hat{j}_{1z}\hat{j}_{2z} + \hat{j}_{1+}\hat{j}_{2-} + \hat{j}_{1-}\hat{j}_{2+} \quad (14.132)$$

Le commutateur de (14.132) avec le carré $\hat{\mathbf{j}}_1^2$ s'annule

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{j}}_1^2] = \underbrace{[\hat{j}_{1+}, \hat{\mathbf{j}}_1^2]}_{=0} \hat{j}_{2-} + \underbrace{[\hat{j}_{1-}, \hat{\mathbf{j}}_1^2]}_{=0} \hat{j}_{2+} = 0 \quad (14.133)$$

en vertu de la propriété (12.52) et il en est de même pour l'autre carré $\hat{\mathbf{j}}_2^2$:

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{j}}_2^2] = 0 \quad (14.134)$$

Par conséquent, nous pouvons définir le nouvel ECOC

$$\text{ECOC collectif: } \{\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z, \hat{\mathbf{j}}_1^2, \hat{\mathbf{j}}_2^2\} \quad (14.135)$$

dont les états propres communs sont

$$|JM(j_1j_2)\rangle \quad (14.136)$$

Par convention sur le choix des phases, ces états vérifient les relations

$$\hat{J}_\pm |JM(j_1j_2)\rangle = \hbar \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} |J, M \pm 1(j_1j_2)\rangle \quad (14.137)$$

Une question importante est de savoir quelles valeurs sont possibles pour J si j_1 et j_2 sont fixés. On notera que les états (14.136) doivent former une base orthonormée et complète alternative à la base des états (14.122) du sous-espace $\mathcal{E}(j_1, j_2)$ de dimension (14.125). Etant donné (14.126), nous avons

$$M = m_1 + m_2 \quad (14.138)$$

avec $-j_1 \leq m_1 \leq +j_1$ et $-j_2 \leq m_2 \leq +j_2$. Par conséquent, on s'attend à trouver $-j_1 - j_2 \leq M \leq j_1 + j_2$ de sorte que la valeur maximum de J doit être égale à $J_{\max} = j_1 + j_2$. La dimension du sous-espace correspondant à J_{\max} est égale à $2J_{\max} + 1 = 2j_1 + 2j_2 + 1$. Cette dimension est en général plus petite que la dimension (14.125). Par conséquent, on doit supposer que J prenne des valeurs inférieures $J_{\max} - 1, J_{\max} - 2, \dots, J_{\min}$. La dimension de chaque sous-espace correspondant à une valeur de J est égale à $2J + 1$. Toutes ces dimensions s'additionnent et leur somme doit être égale à la dimension (14.125), ce qui permet de déterminer J_{\min} .

Comme exemple, considérons le cas particulier où $j_1 = 2 \geq j_2 = \frac{1}{2}$. La figure 14.4 montre l'ensemble des états (14.122) de l'espace $\mathcal{E}(2, \frac{1}{2})$ qui est ici de dimension 10 d'après (14.125). Dans ce cas particulier, nous observons que $J_{\max} = M_{\max} = \frac{5}{2}$. La dimension du sous-espace correspondant est égale à $2J_{\max} + 1 = 6$ qui reste inférieure à $\dim \mathcal{E}(2, \frac{1}{2}) = 10$. Par conséquent, il doit aussi exister des états avec $J = J_{\max} - 1 = \frac{3}{2}$ formant un sous-espace de dimension

$2J + 1 = 4$. Comme cette dernière dimension suffit pour compléter la dimension totale nous pouvons conclure que $J_{\min} = \frac{3}{2} = |j_1 - j_2|$.

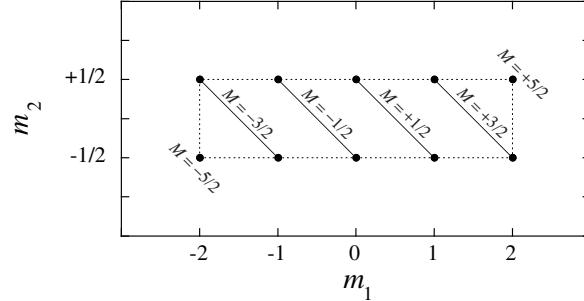


Fig. 14.4. Diagramme montrant l'ensemble des états (14.122) dans le cas où $j_1 = 2$ et $j_2 = \frac{1}{2}$ avec les valeurs correspondantes de $M = m_1 + m_2$.

Une méthode géométrique pour déterminer J_{\max} et J_{\min} est la suivante. Si on considère un état quantique quelconque et que l'on prend la valeur moyenne de (14.120), on trouve

$$\langle \hat{\mathbf{J}} \rangle = \langle \hat{\mathbf{j}}_1 \rangle + \langle \hat{\mathbf{j}}_2 \rangle \quad (14.139)$$

qui est maintenant une égalité de vecteurs de l'espace tridimensionnel. La figure 14.5a montre un cas général. On peut aussi considérer les cas particuliers des figs. 14.5b et c si l'état qui sert à prendre la moyenne est un état propre obtenu par quantification le long de l'axe vertical z .

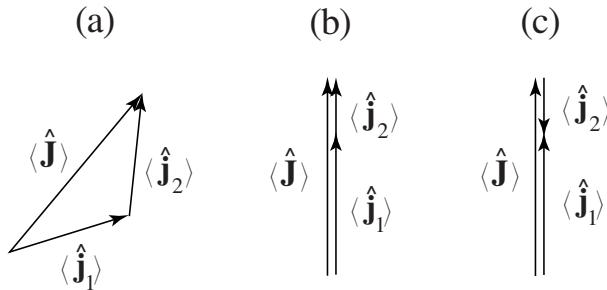


Fig. 14.5. (a) Cas général de l'éq. (14.139). (b) Cas particulier où les deux moments cinétiques individuels sont parallèles. (c) Cas particulier où ils sont antiparallèles.

La longueur maximale de $\langle \hat{\mathbf{J}} \rangle$ sera atteinte si les vecteurs $\langle \hat{\mathbf{j}}_1 \rangle$ et $\langle \hat{\mathbf{j}}_2 \rangle$ sont parallèles et de longueur maximale, c'est-à-dire si $m_1 = +j_1$ et $m_2 = +j_2$. Dans le même cas, $M = +J_{\max}$ de sorte que $J_{\max} = j_1 + j_2$, ce que l'on a déjà obtenu.

Considérons la valeur moyenne (14.139) pour un état propre de $\hat{\mathbf{J}}^2$ et de \hat{J}_z tel que $J = J_{\min}$ et $M = +J_{\min} = m_1 + m_2$. Pour $j_1 \geq j_2$ fixés, le vecteur

$\langle \hat{\mathbf{J}} \rangle$ sera de longueur minimale si $\langle \hat{\mathbf{j}}_1 \rangle$ et $\langle \hat{\mathbf{j}}_2 \rangle$ sont antiparallèles et chacun de longueur maximale, c'est-à-dire si $m_1 = +j_1$ et $m_2 = -j_2$. Dans la situation de la fig. 14.5c, nous avons $M = +J_{\min}$ de sorte que $J_{\min} = j_1 - j_2$. Si $j_2 \geq j_1$, on trouverait $J_{\min} = j_2 - j_1$.

Par conséquent, nous obtenons le résultat

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2 \quad (14.140)$$

avec

$$-J \leq M \leq +J \quad (14.141)$$

avec les entiers J et M variant par pas de un. L'entier M peut prendre $2J + 1$ valeurs entières. On retrouve bien une base de dimension égale à (14.125) car

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2J+1) = (2j_1+1)(2j_2+1) \quad (14.142)$$

Une autre grande question est de savoir comment la base des états collectifs (14.136) est reliée à la base des états individuels (14.122). Le changement de base s'effectue par une transformation linéaire unitaire

$$|JM(j_1j_2)\rangle = \sum_{m_1} \langle j_1m_1; j_2m_2 | JM \rangle |j_1m_1; j_2m_2\rangle \quad (M = m_1 + m_2) \quad (14.143)$$

et son inverse

$$|j_1m_1; j_2m_2\rangle = \sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \langle JM | j_1m_1; j_2m_2 \rangle |JM(j_1j_2)\rangle \quad (M = m_1 + m_2) \quad (14.144)$$

Les éléments de la matrice unitaire de changement de base sont appelés les *coefficients de Clebsch-Gordan*:

$$\langle j_1m_1; j_2m_2 | JM \rangle \quad (14.145)$$

Par convention, ils sont choisis comme étant réels et $\langle j_1j_1; j_2, J - j_1 | JJ \rangle$ comme étant réel et positif. La phase des autres coefficients est déterminée par (14.137).

Ces coefficients de Clebsch-Gordan se déterminent en cherchant les états propres (14.136) de $\hat{\mathbf{J}}^2$ comme les superpositions linéaires (14.143) des vecteurs de base (14.122), le nombre quantique M étant fixé par (14.138).

Considérons le cas particulier où $j_1 \geq j_2 = \frac{1}{2}$. On observe sur la fig. 14.5 que les états propres (14.143) doivent être des combinaisons linéaires au plus de deux états (14.122) de la base de départ:

$$\begin{aligned} |JM(j_1\frac{1}{2})\rangle &= \langle j_1, M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} | JM \rangle |j_1, M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle \\ &\quad + \langle j_1, M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | JM \rangle |j_1, M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \end{aligned} \quad (14.146)$$

pour $-j - \frac{1}{2} \leq M \leq +j_1 + \frac{1}{2}$. En utilisant (14.132), on trouve que

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{J}}^2 |j_1, M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle &= \hbar^2 [j_1(j_1 + 1) + M + \frac{1}{4}] |j_1, M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle \\ &\quad + \hbar^2 \sqrt{j_1(j_1 + 1) - M^2 + \frac{1}{4}} |j_1, M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle\end{aligned}\quad (14.147)$$

et

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{J}}^2 |j_1, M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle &= \hbar^2 [j_1(j_1 + 1) - M + \frac{1}{4}] |j_1, M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \\ &\quad + \hbar^2 \sqrt{j_1(j_1 + 1) - M^2 + \frac{1}{4}} |j_1, M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle\end{aligned}\quad (14.148)$$

Dans la base des états propres (14.122) avec $M = m_1 + m_2$ fixé, le carré du moment cinétique total prend donc la forme de la matrice 2×2 suivante:

$$\frac{1}{\hbar^2} \mathbf{J}^2 = \begin{bmatrix} m_2 = +\frac{1}{2} & m_2 = -\frac{1}{2} \\ m_2 = +\frac{1}{2} & \begin{bmatrix} j_1(j_1 + 1) + M + \frac{1}{4} & \sqrt{j_1(j_1 + 1) - M^2 + \frac{1}{4}} \\ \sqrt{j_1(j_1 + 1) - M^2 + \frac{1}{4}} & j_1(j_1 + 1) - M + \frac{1}{4} \end{bmatrix} \\ m_2 = -\frac{1}{2} & \end{bmatrix}\quad (14.149)$$

Les valeurs propres de cette matrice sont les racines du déterminant caractéristique:

$$[j_1(j_1 + 1) + \frac{1}{4} - \lambda]^2 - j_1(j_1 + 1) - \frac{1}{4} = 0\quad (14.150)$$

qui sont données par

$$\lambda = \begin{cases} (j_1 - \frac{1}{2})(j_1 + \frac{1}{2}) \\ (j_1 + \frac{1}{2})(j_1 + \frac{3}{2}) \end{cases}\quad (14.151)$$

Comme $\lambda = J(J + 1)$, on retrouve bien les valeurs $J = j_1 - \frac{1}{2}$ et $J = j_1 + \frac{1}{2}$ prédictes par (14.140). Les vecteurs propres correspondants

$$\mathbf{J}^2 \cdot \mathbf{v} = \hbar^2 J(J + 1) \mathbf{v}\quad (14.152)$$

sont des vecteurs de dimension 2

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}\quad (14.153)$$

où

$$\alpha = \langle j_1, M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} | JM \rangle\quad (14.154)$$

et

$$\beta = \langle j_1, M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | JM \rangle\quad (14.155)$$

sont les coefficients de Clebsch-Gordon recherchés.

Pour $J = j_1 - \frac{1}{2}$, on trouve que

$$(j_1 + M + \frac{1}{2})\alpha + \sqrt{j_1(j_1 + 1) - M^2 + \frac{1}{4}}\beta = 0 \quad (14.156)$$

ou encore

$$\sqrt{j_1 + M + \frac{1}{2}}\alpha + \sqrt{j_1 - M + \frac{1}{2}}\beta = 0 \quad (14.157)$$

de sorte que

$$\begin{aligned} \alpha &= -c \sqrt{j_1 - M + \frac{1}{2}} \\ \beta &= +c \sqrt{j_1 + M + \frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (14.158)$$

avec une constante de normalisation c déterminée d'après

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = |c|^2 (2j_1 + 1) = 1 \quad (14.159)$$

On en déduit que

$$c = \frac{e^{i\phi(M)}}{\sqrt{2j_1 + 1}} \quad (14.160)$$

où $\phi(M)$ est une phase qui dépend du nombre quantique M . Par ailleurs, la condition (14.137) permet de montrer que cette phase est la même quelque soit la valeur de M : $\phi(M+1) = \phi(M)$. De plus, la convention que $\langle j_1, j_1; j_2 = \frac{1}{2}, J-j_1 = -\frac{1}{2} | JJ \rangle = \beta$ est réel et positif fixe la phase à la valeur $\phi(M) = \phi(J) = 0$. Finalement, on trouve que

$$\alpha = -\sqrt{\frac{j_1 - M + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}} \quad (14.161)$$

$$\beta = +\sqrt{\frac{j_1 + M + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}} \quad (14.162)$$

Pour $J = j_1 + \frac{1}{2}$, on trouve par un raisonnement analogue que

$$\alpha = \sqrt{\frac{j_1 + M + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}} \quad (14.163)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{j_1 - M + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}} \quad (14.164)$$

La table 14.2 donne les coefficients de Clebsch-Gordon dans ce cas particulier. On observe que ce tableau définit bien une matrice unitaire 2×2 . Pour $M = \pm J = \pm (j_1 + \frac{1}{2})$, la décomposition (14.146) se réduit à un seul terme:

$$|J, \pm J(j_1, \frac{1}{2})\rangle = |j_1, \pm j_1; \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle \quad (14.165)$$

comme on pouvait s'y attendre d'après la fig. 14.4.

La table 14.3 donne les coefficients de Clebsch-Gordon dans le cas où $j_1 \geq j_2 = 1$.

Table 14.2. Coefficients de Clebsch-Gordon $\langle j_1, M - m_2; j_2, m_2 | JM \rangle$ dans le cas où $j_1 \geq j_2 = \frac{1}{2}$.

	$m_2 = +\frac{1}{2}$	$m_2 = -\frac{1}{2}$
$J = j_1 + \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{j_1 + M + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}}$	$\sqrt{\frac{j_1 - M + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}}$
$J = j_1 - \frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{j_1 - M + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}}$	$\sqrt{\frac{j_1 + M + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}}$

Table 14.3. Coefficients de Clebsch-Gordon $\langle j_1, M - m_2; j_2, m_2 | JM \rangle$ dans le cas où $j_1 \geq j_2 = 1$.

	$m_2 = +1$	$m_2 = 0$	$m_2 = -1$
$J = j_1 + 1$	$\sqrt{\frac{(j_1 + M)(j_1 + M + 1)}{(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1 - M + 1)(j_1 + M + 1)}{(2j_1 + 1)(j_1 + 1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1 - M)(j_1 - M + 1)}{(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)}}$
$J = j_1$	$-\sqrt{\frac{(j_1 + M)(j_1 - M + 1)}{2j_1(j_1 + 1)}}$	$\frac{M}{\sqrt{j_1(j_1 + 1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1 - M)(j_1 + M + 1)}{2j_1(j_1 + 1)}}$
$J = j_1 - 1$	$\sqrt{\frac{(j_1 - M)(j_1 - M + 1)}{2j_1(2j_1 + 1)}}$	$-\sqrt{\frac{(j_1 - M)(j_1 + M)}{j_1(2j_1 + 1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1 + M)(j_1 + M + 1)}{2j_1(2j_1 + 1)}}$

Exercices

- 14.1. Soit un faisceau d'atomes neutres de spin $s = 1/2$ et de moment magnétique non nul. Ce faisceau est préparé par un appareil de Stern-Gerlach dans un état où le spin des particules est parallèle à la direction \mathbf{e}_z . Calculer l'amplitude de probabilité et la probabilité d'observer le spin dans une direction faisant un angle θ avec la direction \mathbf{e}_z .

- 14.2. Un faisceau de particules avec un moment magnétique traverse un champ magnétique uniforme. Le hamiltonien décrivant le mouvement des particules et de leur spin est

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \hat{\mu} \cdot \mathbf{B} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{qg}{2m} \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B} \quad (14.166)$$

Obtenir les équations du mouvement pour la valeur moyenne de la position et du spin des particules. Résoudre ces équations dans le système de coordonnées où $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$ et montrer que le spin précessionne. Calculer la fréquence angulaire de précession du spin. Déterminer les états propres du hamiltonien pour un spin quelconque s .

- 14.3. *Effet de Paschen-Back.* Le hamiltonien d'un atome dans un état électronique fixé d'énergie ϵ et placé dans un champ magnétique \mathbf{B} uniforme est approximativement de la forme

$$\hat{H} = \epsilon + A \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \cdot (\hat{\mathbf{L}} + g\hat{\mathbf{S}}) \quad (14.167)$$

où $\hat{\mathbf{L}}$ est le moment cinétique orbital total des électrons et $\hat{\mathbf{S}}$ leur moment cinétique total de spin. Le terme en $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ décrit l'interaction spin-orbite et A est une constante. On suppose que le nombre quantique du moment cinétique orbital total prend une valeur l quelconque alors que celui du spin total vaut $s = 1/2$. On place la direction z parallèle au champ magnétique. Le moment cinétique total est $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$. Calculer les éléments de matrice du hamiltonien dans la base $\{|l, m_l = m; s, m_s = \sigma\rangle\}$ des états propres de $\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\}$ en développant $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ en termes des opérateurs de montée et de descente \hat{L}_\pm et \hat{S}_\pm . Observer que les éléments de matrice du hamiltonien se regroupent en matrices 2×2 pour $M = m + \sigma$ fixé et $\sigma = \pm 1/2$. En déduire les énergies propres par diagonalisation matricielle. Posant $g = 2$, obtenir les énergies propres dans les limites de champ faible $\mu_B B \ll A(l + 1/2)$ et de champ fort $\mu_B B \gg A(l + 1/2)$.

- 14.4. *Coefficients de Clebsch-Gordan.* Dans le cas d'un couplage entre un moment cinétique orbital $\hat{\mathbf{L}}$ de valeur l fixée et un moment cinétique de spin $\hat{\mathbf{S}}$ de valeur $s = 1/2$, calculer la matrice du changement de base depuis la base de départ $\{|l, m_l = m; s, m_s = \sigma\rangle\}$ des états propres de $\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\}$, jusqu'à la base d'arrivée $\{|J, M(l, s)\rangle\}$ des états propres de $\{\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2\}$, où $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ est le moment cinétique total:

$$|J, M(l, s)\rangle = \sum_{\sigma=-s}^{+s} \langle l, m; s, \sigma | J, M \rangle |l, m; s, \sigma \rangle \quad (14.168)$$

avec $m = M - \sigma$. Les coefficients de la matrice de changement de base sont appelés les coefficients de Clebsch-Gordan. Déterminer tout d'abord les

valeurs prises par les nombres quantiques $m_l = m$, $m_s = \sigma$, J et M , ainsi que la taille de la matrice des coefficients de Clebsch-Gordan. Fixer le signe de ces coefficients d'après la convention que les coefficients $\langle l, l; s, J-l | J, J \rangle$ sont réels et positifs.

Chapitre 15

SYSTEMES DE PARTICULES IDENTIQUES: FERMIIONS ET BOSONS

15.1 Particules identiques et indiscernables

L'hypothèse que les particules identiques sont indiscernables a des conséquences dramatiques en mécanique quantique à cause de la symétrie sous les permutations des particules. Il s'agit ici d'un des changements conceptuels les plus profonds introduits par la mécanique quantique.

On suppose que le système contient N particules qui sont identiques entre elles, c'est-à-dire qu'elles ont toutes les mêmes propriétés intrinsèques que sont leur masse m , leur charge électrique q et leur spin s :

$$m_a = m, \quad q_a = q, \quad s_a = s \quad (15.1)$$

pour tout $a = 1, 2, 3, \dots, N$. On peut considérer un gaz pour tout $a = 1, 2, 3, \dots, N$ d'atomes d'hélium ${}^4\text{He}$ de masse $m_{{}^4\text{He}} = 4.0026 m_u$, de charge $q_{{}^4\text{He}} = 0$ et de spin $s_{{}^4\text{He}} = 0$, ou un gaz d'atomes d'hélium ${}^3\text{He}$ de masse $m_{{}^3\text{He}} = 3.016 m_u$, de charge $q_{{}^3\text{He}} = 0$ et de spin $s_{{}^3\text{He}} = \frac{1}{2}$, ou un gaz d'électrons de masse $m_e = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, de charge $q_e = -e$ et de spin $s_e = \frac{1}{2}$ ou un gaz de photons de masse $m_\gamma = 0$, de charge $q_\gamma = 0$ et de spin $s_\gamma = 1$, ou encore un gaz de neutrons de masse $m_n = 1.0087 m_u$, de charge $q_n = 0$ et de spin $s_n = \frac{1}{2}$ comme dans une étoile à neutrons. On peut aussi considérer des systèmes plus petits comme le cortège des électrons d'un atome ou d'une molécule ou encore les protons d'un noyau ou les neutrons d'un noyau.

Dans chacun de ces systèmes nous trouvons un ensemble de N particules parfaitement identiques et nécessairement indiscernables.

L'algèbre quantique d'un tel système est engendré par les opérateurs fondamentaux de position, d'impulsion et de spin (14.70) obéissant aux relations de commutations canoniques (14.71)-(14.74). Un ECOC possible est donné par les opérateurs:

$$\{\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{S}}_1^2, \hat{S}_{1z}, \hat{\mathbf{r}}_2, \hat{\mathbf{S}}_2^2, \hat{S}_{2z}, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N, \hat{\mathbf{S}}_N^2, \hat{S}_{Nz}\} \quad (15.2)$$

dont les états propres communs

$$|\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N\rangle = |\mathbf{r}_1\sigma_1\rangle \otimes \dots \otimes |\mathbf{r}_N\sigma_N\rangle \quad (15.3)$$

forment une base orthonormée et complète de l'espace de tous les états où les opérateurs (15.1) agissent. On aura ici que

$$\hat{\mathbf{r}}_a |\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N\rangle = \mathbf{r}_a |\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N\rangle \quad (15.4)$$

$$\hat{S}_{az} |\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N\rangle = \hbar\sigma_a |\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N\rangle \quad (15.5)$$

$$\hat{\mathbf{S}}_a^2 |\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N\rangle = \hbar^2 s(s+1) |\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N\rangle \quad (15.6)$$

pour $a = 1, 2, \dots, N$. On a utilisé ici la notation $\sigma_a = m_{sa}$ et $\sigma_a = -s, -s + 1, \dots, s - 1, s$ pour $a = 1, 2, \dots, N$. Dans cette base, les fonctions d'onde sont définies par

$$\langle \mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N | \Psi \rangle \equiv \Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) \quad (15.7)$$

avec

$$\xi_a = (x_a, y_a, z_a, \sigma_a) \quad (15.8)$$

Le hamiltonien du système est une fonction des observables fondamentales de position, d'impulsion et de spin:

$$\hat{H} = \hat{H}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{p}}_1, \hat{\mathbf{S}}_1; \dots; \hat{\mathbf{r}}_N, \hat{\mathbf{p}}_N, \hat{\mathbf{S}}_N) = \hat{H}(1, 2, \dots, N) \quad (15.9)$$

Comme toutes les particules sont identiques, le hamiltonien ne change pas lorsque l'on permute les indices des particules par une permutation P :

$$\hat{H}[P(1), P(2), \dots, P(N)] = \hat{H}(1, 2, \dots, N) \quad (15.10)$$

Comme $m_a = m$ et $q_a = q$ pour $a = 1, 2, 3, \dots, N$, il en est de même pour les autres observables comme l'impulsion totale, le moment cinétique total (14.77), la densité de charge électrique (10.16), la densité de courant électrique (10.17)-(10.18) ou encore la densité de particules. Comme les particules sont identiques, il n'existe pas d'observable physique qui puisse les distinguer et toutes les observables physiques \hat{A} obéissent au postulat que

$$\hat{A}[P(1), P(2), \dots, P(N)] = \hat{A}(1, 2, \dots, N) \quad (15.11)$$

quelque soit la permutation P des indices des opérateurs des particules individuelles. Si la condition (15.1) exprime le fait que les particules sont identiques, la condition (15.11) exprime l'indiscernabilité des particules. Nous avons ainsi le:

5ième postulat: *Les observables d'un système de N particules identiques sont des fonctions des opérateurs fondamentaux $(\hat{\mathbf{r}}_a, \hat{\mathbf{p}}_a, \hat{\mathbf{S}}_a)$ des particules. Ces fonctions d'opérateurs sont totalement symétriques sous les $N!$ permutations des indices $a = 1, 2, 3, \dots, N$.*

15.2 Permutations

Pour explorer les conséquences de l'indiscernabilité (15.11) des particules il faut considérer le groupe des permutations des N particules (ou plus prosaïquement des N indices de leurs opérateurs).

Il s'agit du groupe discret appelé le groupe symétrique $S(N)$ qui contient $N!$ permutations. Chaque permutation se définit par le tableau:

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & N \\ P(1) & P(2) & P(3) & \dots & P(N) \end{pmatrix} \quad (15.12)$$

où la seconde ligne donne l'ordre des indices après leur permutation par P .

Chaque permutation peut toujours se décomposer en une suite de *transpositions* c'est-à-dire en permutations qui échangent seulement 2 indices et laissent les $(N - 2)$ autres indices fixes comme

$$P_{ab} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & a & \dots & b & \dots & N \\ 1 & 2 & \dots & b & \dots & a & \dots & N \end{pmatrix} \quad (15.13)$$

Le nombre de transpositions est égal à $\frac{N(N-1)}{2}$.

Une permutation P est paire ou impaire si elle se compose d'un nombre pair ou impair de transpositions.

Chaque permutation des indices induit une transformation unitaire de la fonction d'onde (15.7)

$$\Psi(\xi_{P(1)}, \dots, \xi_{P(N)}) = \hat{U}_P \Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) \quad (15.14)$$

car

$$\langle \hat{U}_P \Phi | \hat{U}_P \Psi \rangle = \langle \Phi | \Psi \rangle \quad (15.15)$$

où

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Phi^*(\xi_1, \dots, \xi_N) \Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) \quad (15.16)$$

que l'on démontre par les changements de variable $\xi'_a = \xi_{P(a)}$.

L'ensemble des $N!$ opérateurs unitaires (15.14) forme un groupe discret.

De manière générale, les valeurs propres des opérateurs unitaires \hat{U}_P se trouvent sur le cercle unité. Par exemple, l'opérateur \hat{U}_P où P est une permutation cyclique de $S(3)$ possède les valeurs propres $\{1, \exp(\pm i2\pi/3)\}$.

Les opérateurs unitaires des transpositions ont des valeurs propres qui valent toujours $\lambda = \pm 1$ car

$$\hat{U}_{P_{ab}}^2 = \hat{I} \quad (15.17)$$

de sorte que, si Ψ_λ est une fonction propre

$$\hat{U}_{P_{ab}} \Psi_\lambda = \lambda \Psi_\lambda \quad (15.18)$$

alors l'identité (15.17) implique $\lambda^2 = 1$ et $\lambda = \pm 1$. Les fonctions propres de valeur propre $\lambda = +1$ sont symétriques sous la transposition $a \leftrightarrow b$, tandis que les fonctions propres de valeur propre $\lambda = -1$ sont antisymétriques sous la transposition $a \leftrightarrow b$.

Si l'on considère l'ensemble des transpositions et l'on exige que la fonction propre soit de même valeur propre $\lambda_{P_{ab}} = +1$ pour toute transposition, on obtient une *fonction d'onde totalement symétrique* Ψ_S telle que

$$\hat{U}_{P_{ab}}\Psi_S = +\Psi_S \quad (15.19)$$

pour toutes les transpositions $P_{ab} \in S(N)$. Comme toute permutation P se décompose en transpositions:

$$\hat{U}_P\Psi_S = +\Psi_S \quad (15.20)$$

Si l'on exige que la fonction d'onde soit de même valeur propre $\lambda_{P_{ab}} = -1$ pour toutes les transpositions, on obtient une *fonction d'onde totalement antisymétrique* Ψ_A telle que

$$\hat{U}_{P_{ab}}\Psi_A = -\Psi_A \quad (15.21)$$

pour toutes les transpositions $P_{ab} \in S(N)$, ce qui implique que

$$\hat{U}_P\Psi_A = \begin{cases} +\Psi_A & \text{si } P \text{ est une permutation paire} \\ -\Psi_A & \text{si } P \text{ est une permutation impaire} \end{cases} \quad (15.22)$$

Les fonctions d'onde totalement symétriques ou antisymétriques ont donc la particularité d'être des fonctions propres de *tous* les opérateurs unitaires \hat{U}_P .

15.3 Conséquence de la symétrie de permutation

Comme les particules sont identiques et que le hamiltonien possède la symétrie (15.10), nous avons le diagramme commutatif suivant

$$\begin{array}{ccc} \Psi & \xrightarrow{\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}} & \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\Psi \\ \hat{U}_P \downarrow & & \downarrow \hat{U}_P \\ \hat{U}_P\Psi & \xrightarrow{\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}} & \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{U}_P\Psi = \hat{U}_P\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\Psi \end{array} \quad (15.23)$$

de sorte que si la fonction d'onde (15.7) est solution de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar\partial_t\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \hat{H}(1, 2, \dots, N)\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \quad (15.24)$$

il en est de même pour la fonction d'onde (15.14). En effet, si on applique \hat{U}_P aux deux membres de (15.24), on obtient

$$\begin{aligned} \hat{U}_P i \hbar \partial_t \Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) &= \hat{U}_P \hat{H}(1, 2, \dots, N) \Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \\ i \hbar \partial_t \underbrace{\Psi(\xi_{P(1)}, \xi_{P(2)}, \dots, \xi_{P(N)})}_{=\hat{U}_P \Psi} \\ &= \underbrace{\hat{H}[P(1), P(2), \dots, P(N)]}_{=\hat{H}(1, 2, \dots, N)} \underbrace{\Psi(\xi_{P(1)}, \xi_{P(2)}, \dots, \xi_{P(N)})}_{=\hat{U}_P \Psi} \end{aligned} \quad (15.25)$$

de sorte que

$$i \hbar \partial_t \hat{U}_P \Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \hat{H}(1, 2, \dots, N) \hat{U}_P \Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \quad (15.26)$$

Autrement dit, le hamiltonien commute avec tous les opérateurs unitaires de permutation:

$$[\hat{U}_P, \hat{H}] = 0 \quad \forall P \in S(N) \quad (15.27)$$

Par conséquent, on peut trouver des vecteurs propres communs au hamiltonien \hat{H} et à chacun des opérateurs \hat{U}_P . Cependant, tous ces opérateurs ne possèdent pas de vecteurs propres communs car $[\hat{U}_P, \hat{U}_{P'}] \neq 0$ en général. Néanmoins, nous avons remarqué à la section 15.2 précédente qu'il existe des fonctions propres qui sont communes à tous les opérateurs \hat{U}_P : il s'agit des fonctions d'onde totalement symétriques et antisymétriques. La commutativité (15.27) implique que si la fonction d'onde est totalement symétrique (ou antisymétrique) à l'instant initial $t = 0$, elle le reste tout au long de son évolution temporelle si les particules sont identiques.

Ce résultat suggère que chaque système de particules identiques et indiscernables peut être doué de la propriété supplémentaire d'avoir une fonction d'onde soit totalement symétrique, soit totalement antisymétrique, cette propriété étant invariante dans le temps. Cette propriété remarquable est en effet observée expérimentalement. En mécanique quantique, les particules se rangent ainsi selon les deux classes suivantes:

Définition:

1. *Les particules dont les systèmes sont décrits par des fonctions d'onde totalement antisymétriques sont appelées des fermions et on dit qu'elles obéissent à la statistique de Fermi-Dirac. (Exemples: électrons, protons, neutrons, atomes d' ${}^3\text{He}$,...)*
2. *Les particules dont les systèmes sont décrits par des fonctions d'onde totalement symétriques sont appelées des bosons et on dit qu'elles obéissent à la statistique de Bose-Einstein. (Exemples: photons, atomes d' ${}^4\text{He}$, noyaux de ${}^{12}\text{C}$, pions,...)*

15.4 Symétrisation et antisymétrisation

Dans un système de $N = 2$ bosons, on pourrait construire une fonction propre d'énergie E du hamiltonien

$$\hat{H}\Psi(\xi_1, \xi_2) = E\Psi(\xi_1, \xi_2) \quad (15.28)$$

De manière générale, la résolution de l'équation aux valeurs propres (15.28) mène à une fonction propre sans symétrie particulière. D'autres fonctions propres de même énergie E seraient $\Psi(\xi_2, \xi_1)$ ou toutes les combinaisons linéaires $\alpha\Psi(\xi_1, \xi_2) + \beta\Psi(\xi_2, \xi_1)$ qui forment un sous-espace de dimension 2 de l'espace de Hilbert \mathcal{H} des fonctions de carré sommable

$$\sum_{\sigma_1, \sigma_2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\Psi(\xi_1, \xi_2)|^2 < \infty \quad (15.29)$$

D'après le postulat ci-dessus, la fonction d'ordre du système des deux bosons est la fonction d'onde totalement symétrique donnée par

$$\Psi_S(\xi_1, \xi_2) = \mathcal{N}_S [\Psi(\xi_1, \xi_2) + \Psi(\xi_2, \xi_1)] \quad (15.30)$$

Ces fonctions d'onde totalement symétriques forment un sous-espace \mathcal{H}_S contenu dans l'espace de Hilbert \mathcal{H} . Ce sous-espace \mathcal{H}_S suffit pour la description de ce système de bosons.

De manière semblable, si le système contenait $N = 2$ fermions, il faudrait seulement considérer la fonction d'onde totalement antisymétrique

$$\Psi_A(\xi_1, \xi_2) = \mathcal{N}_A [\Psi(\xi_1, \xi_2) - \Psi(\xi_2, \xi_1)] \quad (15.31)$$

qui se trouve dans un autre sous-espace \mathcal{H}_A de l'espace de Hilbert \mathcal{H} .

Pour un système de N bosons, la projection depuis l'espace de Hilbert \mathcal{H} sur le sous-espace \mathcal{H}_S des fonctions d'onde totalement symétriques s'effectue par

$$\Psi_S(\xi_1, \dots, \xi_N) = \mathcal{N}_S \sum_{P \in S(N)} \Psi(\xi_{P(1)}, \dots, \xi_{P(N)}) \quad (15.32)$$

avec une certaine constante de normalisation \mathcal{N}_S .

Pour un système de N fermions, la projection sur le sous-espace \mathcal{H}_A des fonctions d'onde totalement antisymétriques s'effectue par

$$\Psi_A(\xi_1, \dots, \xi_N) = \mathcal{N}_A \sum_{P \in S(N)} (-1)^{\pi(P)} \Psi(\xi_{P(1)}, \dots, \xi_{P(N)}) \quad (15.33)$$

où $\pi(P)$ est la parité de la permutation P et \mathcal{N}_A une constante de normalisation.

Les fonctions d'onde symétrisées (15.32) et antisymétrisées (15.33) sont des états propres de tous les opérateurs unitaires de permutations, contrairement à une fonction d'onde générale (voir fig. 15.1).

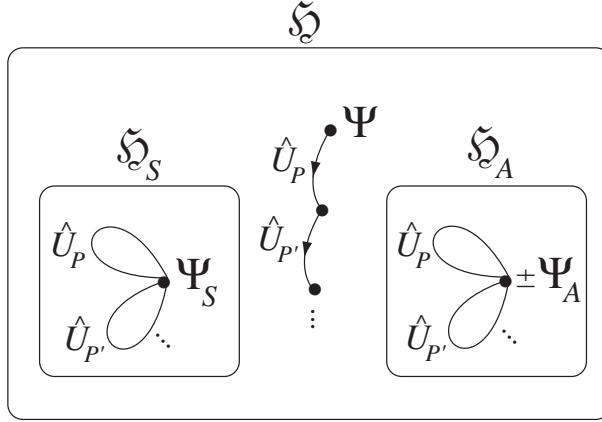


Fig. 15.1. Schéma montrant l'action des opérateurs unitaires de permutations sur les fonctions d'onde de l'espace de Hilbert \mathcal{H} et des sous-espaces \mathcal{H}_S et \mathcal{H}_A .

On peut se demander dans quelles circonstances cette symétrisation ou antisymétrisation de la fonction d'onde est nécessaire. Pour répondre à cette question, considérons l'opérateur de densité des particules

$$\hat{D}(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^N \delta(\hat{\mathbf{r}}_a - \mathbf{r}) \quad (15.34)$$

L'opérateur de densité des charges électriques s'en déduit $\hat{\rho}_e(\mathbf{r}) = q\hat{D}(\mathbf{r})$ de même que la densité de masse $\hat{\rho}_m(\mathbf{r}) = m\hat{D}(\mathbf{r})$. L'opérateur (15.34) satisfait bien la condition (15.11).

Dans le cas de deux fermions, la valeur attendue de la densité (15.34) sur l'état antisymétrique (15.31) serait:

$$\langle \Psi_A | \hat{D}(\mathbf{r}) | \Psi_A \rangle = \frac{\sum_{\sigma\sigma'} \int d\mathbf{r}' [| \Psi(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma')|^2 + | \Psi(\mathbf{r}'\sigma', \mathbf{r}\sigma) |^2 - 2 \operatorname{Re} \Psi(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma') \Psi(\mathbf{r}'\sigma', \mathbf{r}\sigma)]}{1 - \sum_{\sigma\sigma'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \operatorname{Re} \Psi(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma') \Psi(\mathbf{r}'\sigma', \mathbf{r}\sigma)} \quad (15.35)$$

La figure 15.2 montre un exemple de fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma')$. Si les deux particules sont très éloignées l'une de l'autre, les termes croisés qui sont dus au chevauchement des fonctions d'onde $\Psi(\xi_1, \xi_2)$ et $\Psi(\xi_2, \xi_1)$ sont négligeables au numérateur et au dénominateur et on retrouve la valeur attendue

$$\langle \Psi | \hat{D}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \simeq \sum_{\sigma\sigma'} \int d\mathbf{r}' [| \Psi(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma')|^2 + | \Psi(\mathbf{r}'\sigma', \mathbf{r}\sigma) |^2] \quad (15.36)$$

que l'on calculerait avec la fonction d'onde non-symétrisée $\Psi(\xi_1, \xi_2)$ dans le cas de deux particules discernables. Dans ce cas, le caractère symétrique ou antisymétrique de la fonction d'onde n'a plus d'importance. Par contre, lorsque les particules sont proches l'une de l'autre, les termes dus au chevauchement deviennent importants et ils sont à l'origine d'effets physiques importants.

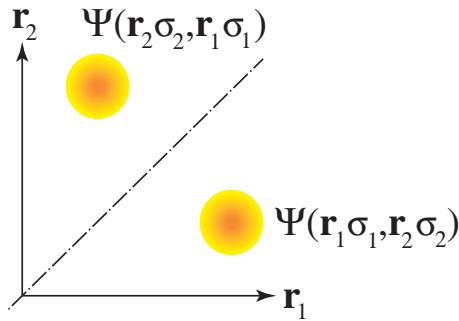


Fig. 15.2. Exemple de fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2)$ non-symétrisée et de sa transformée après la permutation $1 \leftrightarrow 2$ dans un espace unidimensionnel. La diagonale est la ligne $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ où les particules coïncident.

On peut conclure que le caractère indiscernable des particules et la symétrisation (ou l'antisymétrisation) de la fonction d'onde ne deviennent importants que lorsque les particules sont voisines les unes des autres. En général, les orbitales électroniques décroissent exponentiellement avec la distance vis-à-vis du noyau, de sorte que les effets de statistique quantique décroissent exponentiellement avec la séparation entre les atomes.

Remarque: Pour étudier les corrélations spatiales entre les particules on peut introduire l'observable de corrélation à deux particules:

$$\hat{C}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \frac{1}{N(N-1)} \sum_{1 \leq a \neq b \leq N} \delta(\hat{\mathbf{r}}_a - \mathbf{r}) \delta(\hat{\mathbf{r}}_b - \mathbf{r}') \quad (15.37)$$

telle que

$$\int \hat{C}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}' = \hat{I} \quad (15.38)$$

15.5 Le principe d'exclusion de Pauli et ses applications

15.5.1 Déduction du principe

Le principe d'exclusion de Pauli est une conséquence du 5ième postulat d'antisymétrisation de la fonction d'onde d'un système de N fermions. En particulier, les électrons sont des fermions de spin $s = \frac{1}{2}$. La fonction d'onde d'un système d'électrons doit être totalement antisymétrique sous l'échange de toutes les coordonnées de position et de spin des électrons.

Supposons pour la simplicité du raisonnement que les N électrons n'interagissent pas entre eux ou seulement au travers d'un potentiel effectif qui est le même pour

tous les électrons. Dans ce cas, le hamiltonien total prend la forme:

$$\hat{H} = \sum_{a=1}^N \hat{h}_a \quad (15.39)$$

où tous les hamiltoniens \hat{h}_a sont identiques, comme par exemple:

$$\hat{h}_a = \frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}}_a) \quad (15.40)$$

Chacun de ces hamiltoniens admet des états propres à une particule:

$$\hat{h}_a u_{\nu_a}(\xi_a) = \epsilon_{\nu_a} u_{\nu_a}(\xi_a) \quad (15.41)$$

où ν_a sont les nombres quantiques de l'état propre. Pour un hamiltonien (15.40) ne faisant pas intervenir le spin, ces états propres sont néanmoins des spineurs de la forme factorisée suivante:

$$u_{\nu}(\xi) = \phi_{nlm}(\mathbf{r}) \chi_{m_s}(\sigma) \quad (15.42)$$

avec $\xi = (\mathbf{r}, \sigma)$ et $\nu = (n, l, m, m_s)$ et $\chi_{m_s}(\sigma) = \delta_{m_s \sigma}$ dans le cas d'une particule avec spin dans un potentiel tridimensionnel. Ces états propres à une particule sont orthogonaux.

Par conséquent, le hamiltonien total (15.39) admet des états propres $\hat{H}\Psi = E\Psi$ avec

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = u_{\nu_1}(\xi_1) u_{\nu_2}(\xi_2) \cdots u_{\nu_N}(\xi_N) \quad (15.43)$$

et la valeur propre

$$E = \epsilon_{\nu_1} + \epsilon_{\nu_2} + \cdots + \epsilon_{\nu_N} \quad (15.44)$$

Comme nous avons affaire à un système de N fermions, la fonction d'onde du système est obtenue par l'antisymétrisation (15.33) qui s'exprime sous la forme du *déterminant de Slater* suivant:

$$\Psi_A(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{\nu_1}(\xi_1) & u_{\nu_1}(\xi_2) & \dots & u_{\nu_1}(\xi_N) \\ u_{\nu_2}(\xi_1) & u_{\nu_2}(\xi_2) & \dots & u_{\nu_2}(\xi_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_{\nu_N}(\xi_1) & u_{\nu_N}(\xi_2) & \dots & u_{\nu_N}(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (15.45)$$

telle que $\hat{H}\Psi_A = E\Psi_A$ avec la même valeur propre (15.44). Dans ce cas particulier, le facteur de normalisation est égal à $\frac{1}{\sqrt{N!}}$. On observe que si deux nombres quantiques étaient les mêmes, par exemple si $\nu_a = \nu_b$, alors deux lignes seraient les mêmes dans le déterminant (15.45) et celui-ci s'annulerait identiquement. La fonction d'onde correspondrait alors au vecteur nul, $\Psi_A = 0$, qui n'est pas un

état physiquement acceptable car il n'est pas normalisable à l'unité. On a déduit ainsi le

Principe d'exclusion de Pauli. *Dans un système de fermions sans interaction mutuelle, il y a au plus un seul fermion sur chaque état quantique à une particule.*

Pour les électrons d'un atome, le spin vaut $s = \frac{1}{2}$ et le spin peut pointer vers le haut ou le bas: $\sigma = \pm \frac{1}{2}$. Il y a donc deux états de spin pour chaque électron. Si on appelle orbitale électronique la fonction d'onde $\phi_{nlm}(\mathbf{r})$ et non pas l'état quantique $u_\nu(\xi)$ dans l'éq. (15.42), on en conclut de chaque orbitale électronique d'un atome ou d'une molécule peut contenir au plus deux électrons. Si deux électrons occupent la même orbitale ceux-ci sont de spins opposés (ou antiparallèles).

15.5.2 L'état fondamental d'un système fermionique

L'état fondamental d'un système de N fermions a la particularité que chaque fermion occupe un état quantique différent du hamiltonien (15.41) à une particule. Par conséquent, l'énergie de cet état fondamental sera plus grand que N fois l'énergie du fondamental de (15.41).

Une application importante de ce résultat concerne le problème de la structure électronique des solides. On négligera tout d'abord la périodicité du potentiel due aux cations. Si on suppose que tous les N électrons ou, plus généralement, les N fermions occupent une boîte cubique de côté de longueur L , le hamiltonien (15.40) se réduit à $\hat{h}_a = \hat{\mathbf{p}}_a^2/2m$ avec des conditions aux bords de Dirichlet de sorte que les fonctions propres à une particule sont

$$u_{n_x n_y n_z m_s}(x, y, z, \sigma) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{3}{2}} \sin \frac{n_x \pi x}{L} \sin \frac{n_y \pi y}{L} \sin \frac{n_z \pi z}{L} \delta_{m_s \sigma} \quad (15.46)$$

de valeur propre

$$\epsilon_{n_x n_y n_z m_s} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\pi \hbar}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (15.47)$$

avec $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, 4, \dots$. Chacun de ces états à une particule correspond à un point dans l'espace des nombres quantiques (n_x, n_y, n_z) représenté sur la fig. 15.3.

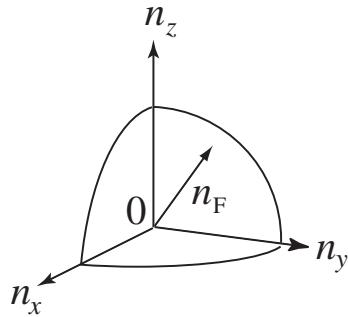


Fig. 15.3. Espace des nombres quantique \$(n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{N}_0^{+3}\$ où chaque point du premier octant correspond à une orbitale électronique de (15.46).

D'après le principe d'exclusion de Pauli, tous les états à une particule sont occupés jusqu'à une énergie \$\epsilon_F\$ appelée l'énergie de Fermi. Tous ces états à une particule se trouvent dans le premier octant de l'espace \$(n_x, n_y, n_z)\$ et dans une sphère de rayon:

$$\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \leq n_F \quad (15.48)$$

telle que

$$\epsilon_F = \frac{1}{2m} \left(\frac{n_F \pi \hbar}{L} \right)^2 \quad (15.49)$$

Comme deux électrons de spins opposés peuvent occuper chaque orbitale \$(n_x, n_y, n_z)\$, le rayon \$n_F\$ est relié au nombre total \$N\$ d'électrons par

$$\frac{\pi}{3} n_F^3 = N \quad (15.50)$$

La densité électronique étant donnée par

$$D_e = \frac{N}{V} = \frac{N}{L^3} \quad (15.51)$$

on obtient le résultat que l'énergie de Fermi est reliée à la densité électronique par

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 D_e)^{2/3} \quad (15.52)$$

Dans les métaux comme l'argent, le cuivre ou l'or, on trouve un électron de conduction par atome ce qui donne une densité électronique de l'ordre de \$D_e \simeq 5 \times 10^{28}\$ électrons par \$\text{m}^3\$ et l'énergie de Fermi est alors de \$\epsilon_F \simeq 5.5 \text{ eV}\$. On constate que l'énergie de Fermi d'un métal est donc beaucoup plus élevée que l'énergie thermique ambiante \$k_B T \simeq 0.026 \text{ eV}\$ à \$T = 300 \text{ K}\$. Par conséquent, les électrons dans un métal sont dans un état assez proche de l'état fondamental où toutes les orbitales sont occupées jusqu'à l'énergie de Fermi \$\epsilon_F\$ qui caractérise fort bien les métaux et autres solides. La figure 15.4 montre un exemple de

distribution du nombre moyen d'électrons occupant une orbitale en fonction de son énergie ϵ .

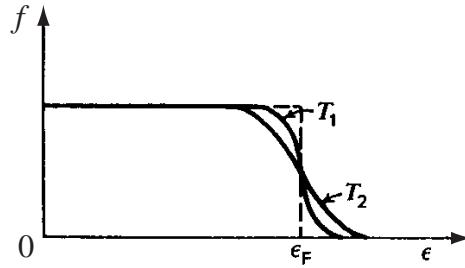


Fig. 15.4. Nombre moyen d'occupation f des orbitales en fonction de leur énergie ϵ dans un système fermionique aux températures $T_2 > T_1 > 0$. L'énergie de Fermi ϵ_F est le seuil d'occupation à la température nulle (ligne pointillée).

Le principe d'exclusion de Pauli permet de comprendre la différence entre métal et isolant quand on tient compte de la périodicité du potentiel vu par chaque électron dans le réseau cristallin des cations du solide. Comme nous l'avons déduit au chapitre 7, cette périodicité du potentiel $V(\mathbf{r})$ du hamiltonien à une particule (15.40) est à l'origine d'un spectre en bandes d'énergies permises pour les valeurs propres ϵ de (15.41). Si le niveau de Fermi se trouve au milieu d'une bande d'énergies permises, il existe des états non-occupés d'énergies légèrement supérieures qui sont accessibles grâce aux fluctuations thermiques. Par conséquent, le solide est conducteur et est un métal dans ce cas-ci (voir fig. 15.5a).

Par contre, si l'énergie de Fermi se trouve entre deux bandes d'énergies permises, la différence entre les deux bandes est trop grande pour être franchie par les fluctuations thermiques et les électrons ne peuvent accéder à des états non-occupés sur lesquels ils se déplaceraient librement dans le solide. Dans cet autre cas, le solide n'est pas conducteur: il est isolant (voir fig. 15.5b).

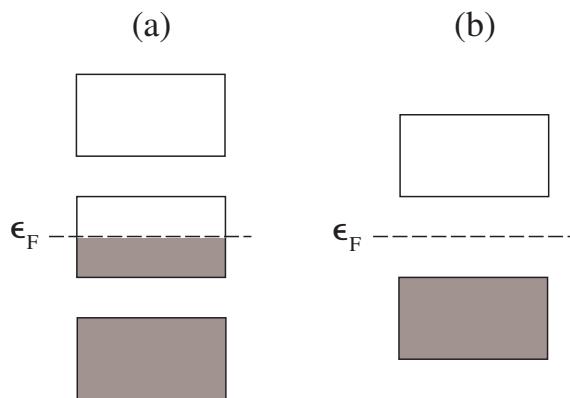


Fig. 15.5. (a) Cas d'un métal. (b) Cas d'un isolant.

Mentionnons ici que le principe d'exclusion de Pauli a aussi des conséquences fondamentales pour la structure des étoiles naines blanches, comme l'a montré Chandrasekhar.

15.6 Le cas d'un système bosonique

On remarquera que le principe d'exclusion de Pauli ne concerne pas les bosons car la symétrisation (15.32) de la fonction d'onde d'un système bosonique n'empêche pas tous les bosons d'occuper le même état (15.42). La fonction d'onde particulière

$$\Psi_S(\xi, \xi_1, \dots, \xi_N) = u_\nu(\xi_1)u_\nu(\xi_2)\dots u_\nu(\xi_N) \quad (15.53)$$

de valeur propre $E = N\epsilon_\nu$ est totalement symétrique et parfaitement acceptable pour un système bosonique. En particulier, tous les bosons peuvent occuper le même état fondamental du hamiltonien à une particule (15.41). Ce phénomène est appelé la condensation de Bose-Einstein et elle a été observée de manière évidente pour la première fois en 1995 dans des gaz d'atomes de ^{87}Rb à très faible densité $D \simeq 2.5 \times 10^2$ atomes/cm³ et très très basses températures $T \simeq 170$ nK. Le phénomène de superfluidité dans l'hélium ^4He présente des similarités avec le phénomène de condensation de Bose-Einstein. Les atomes d'hélium ^4He sont des bosons qui peuvent se condenser sur un même état quantique, ce qui explique l'apparition d'une phase superfluide mais à haute densité (voir fig. 15.6).

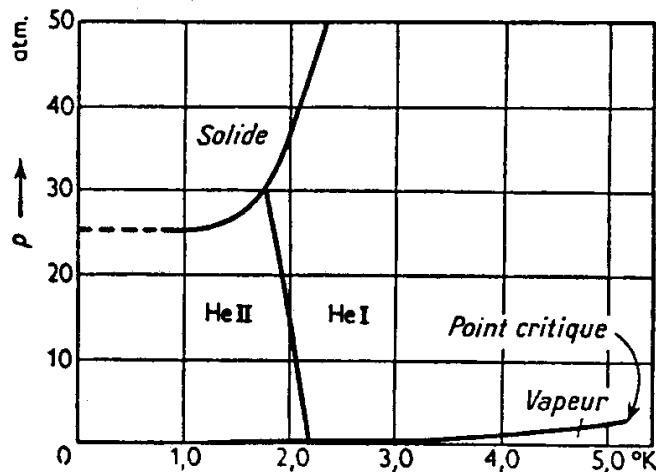


Fig. 15.6. Diagramme de phase de l'hélium ^4He montrant la phase superfluide He II. La phase He I est celle du liquide normal. Le point critique se situe à $T_c = 5.2$ K et $P_c = 2.26$ atm.

15.7 Connection entre le spin et la statistique

Une propriété remarquable entre toutes est celle que la statistique des particules identiques est directement reliée au spin de ces particules. Cette propriété est restée une simple observation expérimentale jusqu'aux années quarante. Dans les années quarante et cinquante, Pauli [15.1] et d'autres réussirent à démontrer cette propriété dans le cadre de la théorie quantique des champs relativistes [15.2]. Cette propriété porte actuellement le nom de:

Théorème spin-statistique:

1. *Les particules de spin demi-entier ($s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$) sont des fermions.*
2. *Les particules de spin entier ($s = 0, 1, 2, \dots$) sont des bosons.*

Le théorème spin-statistique provient du lien entre la propriété de double connectivité du groupe des rotations propres $SO(3)$ et l'expression de l'indiscernabilité des particules sous le groupe des permutations $S(N)$.

Références

- 15.1 W. Pauli, *The connection between spin and statistics*, Physical Review **58** (1940) 716-722.
- 15.2 R. F. Streater & A. S. Wightman, *PCT, Spin and Statistics, and All That* (Addison-Wesley, Redwood City CA, 1989).

Partie III

Atomes, noyaux et particules élémentaires

Chapitre 16

L'ATOME D'HYDROGÈNE ET LES ATOMES HYDROGENOIDES

16.1 L'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène est un état lié d'un électron avec un proton. L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans le cosmos. C'est aussi l'atome le plus simple car l'interaction coulombienne y est dominante. L'atome d'hydrogène a servi de moteur au progrès de nos connaissances en physique quantique depuis les débuts de la spectroscopie et l'invention du modèle de Bohr. En 1926, la contribution de Schrödinger fut capitale pour obtenir non seulement les niveaux d'énergie dans un potentiel coulombien, mais également les fonctions d'onde coulombiennes qui servirent par la suite à calculer les corrections relativistes, radiatives et autres aux niveaux d'énergie. En effet, la théorie de Schrödinger est seulement non-relativiste.

En 1928, Dirac proposa une équation quantique relativiste pour une particule de spin $s = \frac{1}{2}$ comme l'électron qui permit d'améliorer l'accord entre théorie et spectroscopie pour l'atome d'hydrogène. La théorie de Dirac permet de prédire toute une série de corrections relativistes que l'on appelle la *structure fine* du spectre de l'hydrogène et notamment le facteur $g_e = 2$ dans le dipole magnétique de l'électron.

Par ailleurs, le spectre de l'hydrogène présente aussi une *structure hyperfine* due au dipole magnétique du proton. Cette structure est connue depuis avant la seconde guerre mondiale mais elle fut mesurée avec très grande précision depuis l'invention du MASER dans les années soixante.

Les corrections les plus célèbres sont les corrections radiatives dues à l'interaction de l'électron avec son propre champ électromagnétique. Ces effets furent observés dans l'hydrogène à partir de la découverte du déplacement de Lamb en 1947. Cette découverte entraîna des développements théoriques importants qui établirent la première théorie quantique des champs relativistes cohérente: l'électrodynamique quantique. Depuis lors, les corrections radiatives ont été calculées à des ordres de plus en plus élevés. A l'heure actuelle, on peut dire que

les principales difficultés pour améliorer les prédictions théoriques du spectre de l'hydrogène proviennent de la taille finie et de la structure interne du proton. Dans les années quatre-vingt, les corrections dues à l'interaction nucléaire faible entre l'électron et le proton ont été calculées et observées expérimentalement dans des atomes plus lourds.

Le traitement de l'hydrogène est essentiellement un traitement perturbatif qui part du système de référence constitué d'un électron se déplaçant dans le potentiel coulombien du proton

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{fin}} + \hat{V}_{\text{hyperf}} + \hat{V}_{(\text{radiatives})} + \hat{V}_{(\text{masse reduite})} + \hat{V}_{(\text{taille proton})} + \hat{V}_{(\text{int.nucl. faible})} + \dots \quad (16.1)$$

où

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N} \quad (16.2)$$

où m_N est la masse du noyau. Pour être plus général, on a supposé ici que le proton est remplacé par un noyau plus lourd de charge $+Ze$.

La perturbation relativiste de structure finie est donnée par

$$\hat{V}_{\text{fin}} = -\frac{\mathbf{p}^4}{8m_e^3c^2} + \frac{1}{2m_e^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \frac{\pi\hbar^2}{2m_e^2c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \delta(\mathbf{r}) \quad (16.3)$$

Le premier terme provient du développement de l'énergie cinétique en puissances de \mathbf{v}^2/c^2 :

$$\sqrt{m_e^2c^4 + c^2\mathbf{p}^2} - m_e c^2 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m_e^3c^2} + \dots \quad (16.4)$$

Le deuxième terme de (16.3) est appelé le couplage spin-orbite. Cette perturbation est causée par le champ magnétique vu par l'électron dans son mouvement. En effet, le proton bouge dans le référentiel où l'électron est au repos de sorte que le mouvement du proton engendre un courant électrique et, par conséquent, un champ magnétique qui interagit avec le spin de l'électron. Le troisième terme de (16.3) est le couplage de Darwin qui est une perturbation de contact n'affectant que les orbitales S avec $l = 0$. Ces trois perturbations sont des conséquences directes de l'équation de Dirac relativiste. Elles sont de l'ordre de $(\frac{v}{c})^2 \simeq (Z\alpha)^2$ où $\alpha \simeq \frac{1}{137}$ est la constante de structure fine.

L'interaction entre l'électron et le dipole magnétique du noyau est à l'origine de la structure hyperfine. Si on dénote par $\hat{\mathbf{S}}$ le spin de l'électron et par $\hat{\mathbf{I}}$ le spin du noyau, ces particules ont les dipôles magnétiques

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_S = -\frac{g_e\mu_B}{\hbar} \hat{\mathbf{S}} \quad (16.5)$$

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_I = \frac{g_n\mu_N}{\hbar} \hat{\mathbf{I}} \quad (16.6)$$

et l'hamiltonien hyperfin est

$$\begin{aligned}\hat{V}_{\text{hyperfin}} = & \left\{ \frac{e}{m_e r^3} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_I + \frac{1}{r^3} [3(\hat{\boldsymbol{\mu}}_S \cdot \mathbf{n})(\hat{\boldsymbol{\mu}}_I \cdot \mathbf{n}) - \hat{\boldsymbol{\mu}}_S \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_I] \right. \\ & \left. + \frac{8\pi}{3} \hat{\boldsymbol{\mu}}_S \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_I \delta(\mathbf{r}) \right\}\end{aligned}\quad (16.7)$$

où $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ est le vecteur unitaire du proton à l'électron. Les états de l'atome sont alors décrits en termes du moment cinétique du spin total:

$$\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{I}} \quad (16.8)$$

Pour l'atome d'hydrogène, le niveau fondamental est celui où les spins de l'électron et du proton sont antiparallèles ($F = 0$). Le niveau où tous les spins sont parallèles ($F = 1$) est séparé d'une énergie $\Delta E = h\nu$ correspondant à la fréquence

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = 1420 \text{ MHz} \quad (16.9)$$

et à la longueur d'onde

$$\lambda = 21.1 \text{ cm} \quad (16.10)$$

qui correspond aux ondes radio-fréquences. Cette transition a joué un grand rôle en radio-astronomie car elle a permis d'étudier la distribution des nuages interstellaires d'hydrogène dans notre galaxie. Le nombre moyen d'atomes d'hydrogène neutre est d'environ 1 cm^{-3} dans le plan galactique près du soleil et leur température est de l'ordre de 100 K.

Les corrections radiatives de l'électrodynamique quantique sont de différents types et l'on peut les représenter par des diagrammes de Feynman qui montrent comment les électrons interagissent avec les photons (voir fig. 16.1).

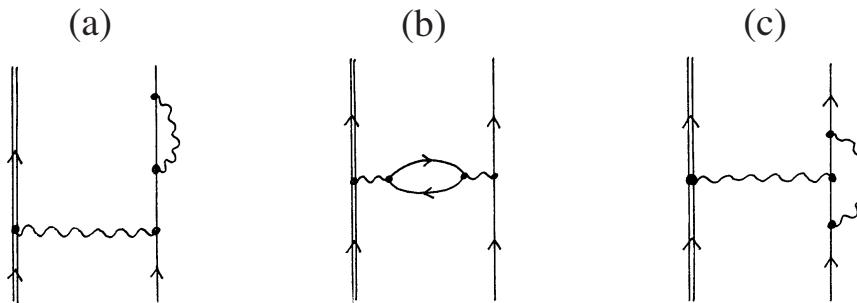


Fig. 16.1. Diagrammes de Feynman des premières corrections radiatives de l'électrodynamique quantique. Les lignes continues sont les électrons, les lignes ondulées les photons et la ligne grasse le proton (ou le noyau).

Ces corrections radiatives sont responsables du déplacement de Lamb. Dans l'atome d'hydrogène, cet effet déplace le niveau $2S_{1/2}$ par rapport au niveau $2P_{1/2}$ d'une énergie de l'ordre de $\Delta E = h\Delta\nu$ avec $\Delta\nu \simeq 1058$ MHz. (On a utilisé ici la notation nL_J où n est le nombre quantique principal, L le nombre quantique azimutal du moment cinétique orbital et J le nombre quantique du moment cinétique total de l'électron $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$). Le déplacement de Lamb est causé par plusieurs effets dont les trois principaux sont:

- (a) l'interaction de l'électron avec son propre champ électromagnétique décrit par le diagramme de la fig. 16.1a qui contribue de $\Delta\nu_a \simeq 1011$ MHz;
- (b) la polarisation du vide due à la création d'une paire électron-positon virtuels par le photon qui lie l'électron au proton décrit par le diagramme de la fig. 16.1b et qui contribue de $\Delta\nu_b \simeq -27$ MHz;
- (c) la contribution du diagramme de la fig. 16.1c qui modifie le dipole magnétique de l'électron et qui contribue au déplacement de Lamb de $\Delta\nu_c \simeq 68$ MHz.

D'autres contributions proviennent de corrections radiatives d'ordres supérieurs.

Il faut aussi tenir compte des effets de masse réduite provenant notamment du terme de correction relativiste à l'énergie cinétique du noyau:

$$\hat{V}_{(\text{masse}_\text{réduite})} = -\frac{\mathbf{p}^4}{8m_N^3 c^2} \quad (16.11)$$

mais ces effets sont encore plus petits que les précédents dans l'atome d'hydrogène.

Les effets de taille du noyau $\hat{V}_{(\text{taille}_\text{noyau})}$ sont dus à la distribution de la charge électrique et des autres propriétés électromagnétiques sur une distance de l'ordre du diamètre d'environ 10^{-15} m du noyau. Ces effets extrêmement faibles sont assez mal connus. Enfin, la perturbation $\hat{V}_{(\text{int.nucl.}_\text{faible})}$ est due à l'échange d'un boson vecteur Z^0 intermédiaire de l'interaction nucléaire faible entre l'électron et le noyau.

16.2 Les atomes hydrogénoides

On regroupe sous cette terminologie tous les atomes qui peuvent se traiter en utilisant les résultats connus pour l'atome d'hydrogène. On y trouve tout d'abord les ions de la série isoélectronique avec l'hydrogène:

$$\text{He}^+, \text{Li}^{2+}, \text{Be}^{3+}, \text{B}^{4+}, \text{C}^{5+}, \dots \quad (16.12)$$

qui contient un seul électron orbitant autour d'un noyau de charge $+Ze$. Cette charge accrue du noyau a pour effet de diminuer le rayon des orbitales. Les

niveaux d'énergie se trouvent déplacés vers le bas comme prédit déjà par le modèle de Bohr. Les corrections se modifient pour la même raison et les effets de taille du noyau augmentent par le double fait que le rayon des orbitales diminue et que la taille du noyau augmente avec Z .

Le modèle de l'atome d'hydrogène est aussi très utile pour comprendre la spectroscopie des atomes alcalins avec un seul électron de valence. C'est tout particulièrement vrai pour les niveaux élevés des atomes alcalins lorsque l'électron de valence se trouve à grande distance du noyau écranté par les autres électrons des orbitales inférieures. Dans ce cas, le hamiltonien de l'électron de valence est très proche du hamiltonien de l'atome d'hydrogène. Ces niveaux élevés sont appelés les états de Rydberg et ils ont fait l'objet d'importantes études récentes grâce aux nouvelles méthodes de spectroscopie laser.

Enfin, les atomes hydrogénoides regroupent aussi des atomes exotiques constitués par un état lié coulombien entre deux particules de charges opposées (voir la table 16.1).

Table 16.1. Quelques exemples d'atomes hydrogénoides exotiques.

nom	système	masse réduite en unité de m_e	rayon	potentiel d'ionisation
hydrogène	p^+e^-	$\frac{1836}{1837} \simeq 1$	0.53 Å	13.6 eV
antihydrogène	p^-e^+	"	"	"
positonium	e^+e^-	0.5	1.06 Å	6.8 eV
muonium	μ^+e^-	$\frac{207}{208} \simeq 1$	0.53 Å	13.6 eV
-	$\mu^+\mu^-$	103.5	$5.1 \cdot 10^{-3}$ Å	1.4 keV
hydrogène muonique	$p^+\mu^-$	186	$2.9 \cdot 10^{-3}$ Å	2.5 keV
protonium	p^+p^-	918	$5.8 \cdot 10^{-4}$ Å	~ 12.5 keV
	:	:	:	:

L'hydrogène, ainsi que l'antihydrogène actuellement étudié au CERN, sont des atomes parfaitement stables s'ils sont isolés. Par contre, les autres atomes exotiques de la table 16.1 sont instables pour différentes raisons. Le positonium est instable car l'électron et le positon (c'est-à-dire l'antiélectron) qui le composent ont tendance à s'annihiler en deux ou trois photons. Cette désintégration

est aussi possible pour $\mu^+\mu^-$ et p^+p^- . De plus, le muon qui intervient dans les atomes muoniques est naturellement instable avec un temps de vie de l'ordre de $2.2 \cdot 10^{-6}$ s, selon un processus de désintégration due à l'interaction nucléaire faible:

$$\mu^- \rightarrow e^- + \bar{\nu}_e + \nu_\mu \quad (16.13)$$

Plus les particules qui composent l'atome sont lourdes, plus le rayon est petit et les effets de taille finie du proton (ou du noyau) sont importants. Si on suppose que la charge électrique est répartie uniformément sur le diamètre du noyau, le potentiel coulombien à l'extérieur du noyau se transforme en un potentiel harmonique à l'intérieur du noyau.

Chapitre 17

STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ATOMES

Le principe d'exclusion de Pauli est un principe fondamental pour comprendre la structure atomique. En effet, les atomes sont composés de plusieurs électrons - qui sont des fermions - en interaction attractive avec un noyau de charge $+Ze$ et en interaction répulsive entre eux.

Un atome neutre de noyau de nombre atomique Z est un système à $Z + 1$ particules qui dépasse largement en complexité toute possibilité de résolution analytique. Pour comprendre la structure électronique des atomes, il est dès lors essentiel de procéder à de "bonnes" approximations.

Si on néglige toutes les interactions autres que l'interaction coulombienne entre les charges, et si on suppose le noyau infiniment lourd, le hamiltonien total d'un atome est donné par

$$\hat{H} = \sum_{a=1}^Z \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_a} \right] + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b=1}^Z \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)\|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b\|} \quad (17.1)$$

Le terme responsable de la liaison des électrons au noyau est la somme des interactions coulombiennes attractives des électrons au noyau. Il faut remarquer que cet hamiltonien explique les aspects principaux de la structure électronique des atomes et des molécules.

On notera néanmoins l'existence de corrections relativistes dont la principale est l'interaction de spin-orbite. Les corrections relativistes sont plus importantes pour les électrons les plus proches du noyau car leur vitesse est la plus grande. Dans les noyaux lourds $Z \gg 1$, on utilise directement l'équation relativiste de Dirac. Mais pour la plupart des applications, l'approximation (17.1) est excellente.

Une remarque importante est que le hamiltonien coulombien (17.1) *ne dépend pas* des opérateurs de spin qui n'apparaissent que dans les corrections relativistes comme l'interaction de spin-orbite. Cependant, le postulat d'antisymétrisation des états électroniques s'applique à tous les degrés de liberté des électrons: ceux de position et celui de la projection du spin sur un axe de quantification. Au

travers de cette antisymétrisation, le spin est amené à jouer un rôle crucial. Pour illustrer cet aspect essentiel de la structure électronique, nous considérons d'abord le cas de l'atome d'hélium avec seulement $Z = 2$ électrons.

17.1 L'atome d'hélium ($Z = 2$)

C'est un système à trois corps (un noyau de charge $q = +2e$ et deux électrons) qui est connu pour être classiquement non-intégrable. Quantiquement, aucune solution analytique n'est connue. Il est donc nécessaire de procéder par approximation.

Une toute première approximation est de négliger l'interaction répulsive entre les deux électrons et de ne garder que l'interaction attractive des électrons avec le noyau:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_2} \quad (17.2)$$

qui est une somme de deux hamiltoniens de deux systèmes hydrogénoides découplés. Les niveaux d'énergie sont donc

$$E_{n_1 n_2}^{(0)} = -2\alpha^2 m_e c^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) = -54.4 \text{ eV} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (17.3)$$

avec $n_1, n_2 = 1, 2, 3, \dots$. Dans la limite $n_2 \rightarrow \infty$, l'équation (17.3) décrit les niveaux d'énergie de l'ion He^+ . Des fonctions propres non-symétrisées du hamiltonien (17.2) correspondant aux valeurs propres (17.3) sont

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = \phi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \chi_{m_s 1}(\sigma_1) \phi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \chi_{m_s 2}(\sigma_2) \quad (17.4)$$

avec $\chi_{m_s}(\sigma) = \delta_{m_s \sigma}$.

D'après le 5ième postulat, il faut antisymétriser (17.4) pour tenir compte de l'indiscernabilité des deux électrons. On obtient:

$$\begin{aligned} \Psi_A(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) &= \mathcal{N}_A \left[\phi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \chi_{m_s 1}(\sigma_1) \phi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \chi_{m_s 2}(\sigma_2) \right. \\ &\quad \left. - \phi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_2) \chi_{m_s 1}(\sigma_2) \phi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_1) \chi_{m_s 2}(\sigma_1) \right] \end{aligned} \quad (17.5)$$

On obtient le résultat $n_1 l_1 m_1 m_{s1} \neq n_2 l_2 m_2 m_{s2}$ qui est l'expression du principe d'exclusion de Pauli. La projection sur z du spin total vaut

$$\hat{S}_{z \text{ tot}} \Psi_A = (\hat{S}_{z1} + \hat{S}_{z2}) \Psi_A = \hbar(m_{s1} + m_{s2}) \Psi_A = \hbar M_S \Psi_A \quad (17.6)$$

Les quatre états $m_{s1}, m_{s2} = \pm \frac{1}{2}$ des spins individuels peuvent se combiner en un état de spin total $S = 0$ et $M_S = 0$ appelé l'état du singulet de spin et trois états de spin total $S = 1$ et $M_S = 0, \pm 1$ appelés les états du triplet de spin.

La partie spinorielle X_{S,M_S} du singulet $S = 0$ est

$$S = 0, M_S = 0 : \quad X_{0,0}(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(\sigma_1) \chi_-(\sigma_2) - \chi_-(\sigma_1) \chi_+(\sigma_2)] \quad (17.7)$$

qui est antisymétrique sous la permutation des indices de spin $\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2$.

La partie spinorielle X_{S,M_S} des états du triplet $S = 1$ est donnée par

$$S = 1, M_S = +1 : \quad X_{1,+1}(\sigma_1, \sigma_2) = \chi_+(\sigma_1) \chi_+(\sigma_2) \quad (17.8)$$

$$S = 1, M_S = 0 : \quad X_{1,0}(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(\sigma_1) \chi_-(\sigma_2) + \chi_-(\sigma_1) \chi_+(\sigma_2)] \quad (17.9)$$

$$S = 1, M_S = -1 : \quad X_{1,-1}(\sigma_1, \sigma_2) = \chi_-(\sigma_1) \chi_-(\sigma_2) \quad (17.10)$$

qui sont symétriques sous la permutation des indices de spin $\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2$.

En effectuant les combinaisons linéaires appropriées, les états (17.5) se transforment en les quatre états suivants: l'état du singulet de spin avec sa partie spatiale symétrique et sa partie spinorielle antisymétrique

$$\Psi_{0,0}(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{n_1l_1m_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{n_2l_2m_2}(\mathbf{r}_2) + \phi_{n_1l_1m_1}(\mathbf{r}_2) \phi_{n_2l_2m_2}(\mathbf{r}_1)] X_{0,0}(\sigma_1, \sigma_2) \quad (17.11)$$

et les trois états du triplet de spin avec leur partie spatiale antisymétrique et leur partie spinorielle symétrique

$$\Psi_{1,M_S}(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{n_1l_1m_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{n_2l_2m_2}(\mathbf{r}_2) - \phi_{n_1l_1m_1}(\mathbf{r}_2) \phi_{n_2l_2m_2}(\mathbf{r}_1)] X_{1,M_S}(\sigma_1, \sigma_2) \quad (17.12)$$

avec $M_S = 0, \pm 1$. On remarquera que ces quatre états sont bien globalement antisymétriques.

Les états $S = 0$ de singulet de spin forment ce qui est appelé le parahélium car les spins y sont opposés (antiparallèles). Les états $S = 1$ du triplet de spin forment l'orthohélium dont les spins sont parallèles. Pour le parahélium, les deux électrons de spins opposés peuvent se trouver sur la même orbitale et $n_1l_1m_1 = n_2l_2m_2$. Le fondamental de l'hélium est donc un état de singulet de spin.

Par contre, pour les états de l'orthohélium, les deux électrons ont des spins parallèles et ils doivent occuper des orbitales différentes: $n_1l_1m_1 \neq n_2l_2m_2$. La figure 17.1 montre le spectre de l'hélium.

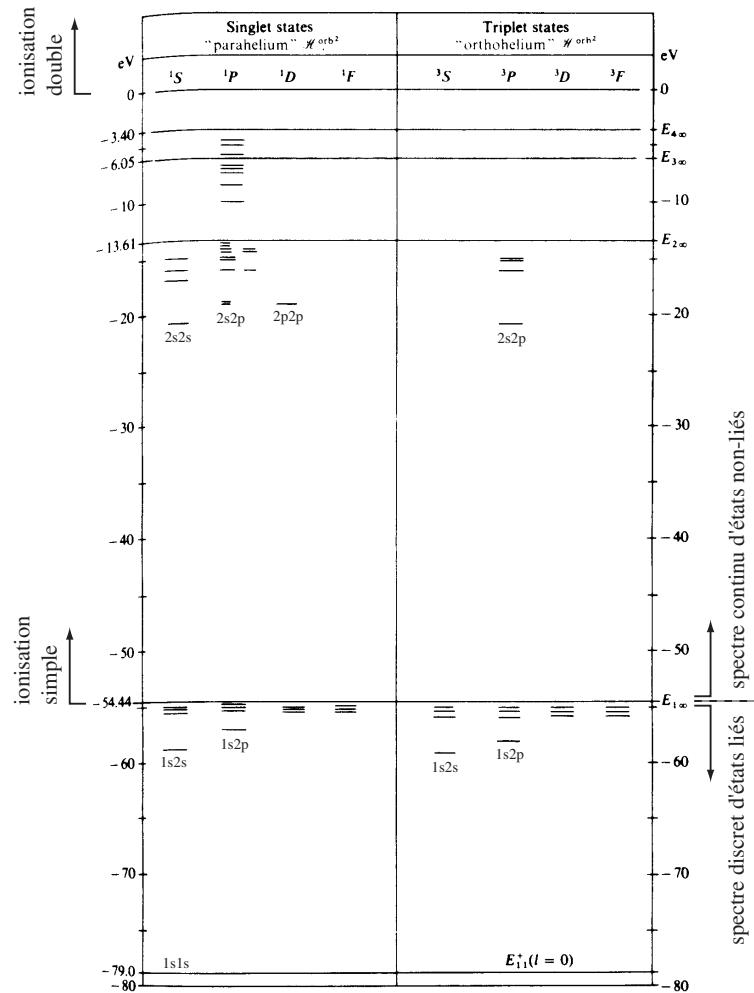


Fig. 17.1. Spectre de l'hélium.

La formule (17.3) prédirait un état fondamental $n_1 = n_2 = 1$ à $E_{11}^{(1)} = -108.8$ eV, ce qui est beaucoup trop bas par rapport à la réalité. Pour obtenir une meilleure approximation, il faut tenir compte de la répulsion coulombienne entre les électrons qui est donnée au 1er ordre du calcul de perturbation par

$$\begin{aligned} E_{11}^{(1)} &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|} |\phi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2 \\ &\simeq 34 \text{ eV} \end{aligned} \quad (17.13)$$

à ajouter à l'énergie (17.13). On obtient

$$E_{11} = E_{11}^{(0)} + E_{11}^{(1)} = -74.8 \text{ eV} \quad (17.14)$$

qui est en bien meilleur accord avec le résultat expérimental 78.975 eV. D'autres méthodes permettent d'obtenir de meilleures approximations.

17.2 Atomes à plusieurs électrons

Quand le nombre d'électrons augmente, il devient de moins en moins réaliste de négliger la répulsion coulombienne entre les électrons.

Une idée très puissante est de supposer que chaque électron voit un potentiel effectif dû à tous les autres électrons ainsi qu'au noyau. Il s'agit d'un schéma auto-consistant. Cette idée permet de séparer la recherche des états propres de (17.1) en une suite de problèmes à un électron:

$$\hat{h}_a u_{\nu_a}(\mathbf{r}_a, \sigma_a) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_a^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_a) \right] u_{\nu_a}(\mathbf{r}_a, \sigma_a) = \epsilon_{\nu_a} u_{\nu_a}(\mathbf{r}_a, \sigma_a) \quad (17.15)$$

Le potentiel effectif est supposé central de sorte que

$$u_{\nu}(\mathbf{r}, \sigma) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \delta_{m_s \sigma} = \phi_{nlm}(\mathbf{r}) \delta_{m_s \sigma} \quad (17.16)$$

avec $\nu = nlmm_s$. Une bonne approximation du hamiltonien total est donnée par

$$\hat{H} \simeq \sum_{a=1}^N \hat{h}_a \quad (17.17)$$

L'énergie propre sera donc

$$E_{\nu_1 \dots \nu_N} = \epsilon_{\nu_1} + \epsilon_{\nu_2} + \dots + \epsilon_{\nu_N} \quad (17.18)$$

Le potentiel vu par l'électron No. a dû à toutes les autres charges est

$$\hat{V}_a(\mathbf{r}_a) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)\mathbf{r}_a} + \sum_{b(\neq a)} \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)\|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b\|} \quad (17.19)$$

Si on suppose la fonction d'onde du système total donnée par

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = u_{\nu_1}(\mathbf{r}_1\sigma_1) u_{\nu_2}(\mathbf{r}_2\sigma_2) \dots u_{\nu_N}(\mathbf{r}_N\sigma_N) \quad (17.20)$$

avec $N = Z$, le potentiel effectif vu par l'électron No. a dû à toutes les autres charges est donné en effectuant la moyenne du potentiel (17.19) avec la densité de probabilité de présence des autres électrons

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_a) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)\mathbf{r}_a} + \sum_{b(\neq a)} \int d\mathbf{r}_b \frac{e^2 |\phi_{\nu_b}(\mathbf{r}_b)|^2}{(4\pi\epsilon_0)\|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b\|} \quad (17.21)$$

L'approximation (17.20)-(17.21) ne tient pas compte du caractère antisymétrique de la fonction d'onde totale et est appelée l'approximation de Hartree.

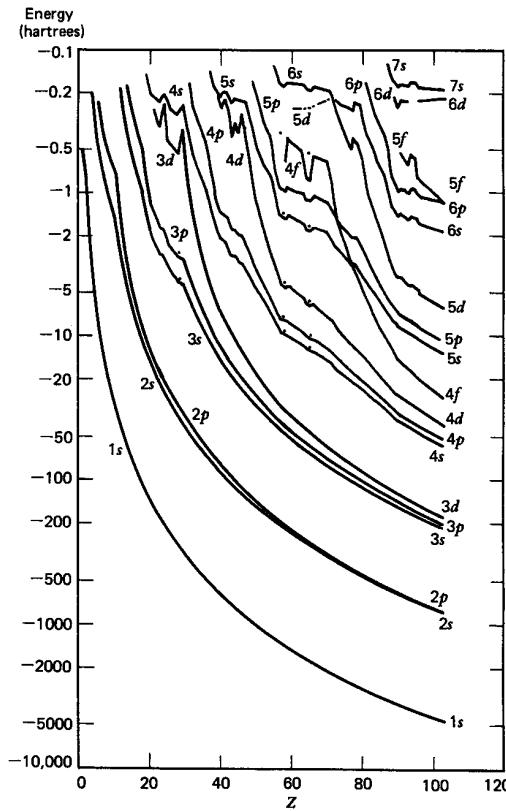


Fig. 17.2. Energies orbitales ϵ_ν dans l'approximation de Hartree-Fock en fonction de Z . Le couplage spin-orbite est négligé mais les corrections relativistes sont incluses [tiré de F. Herman and R. Skillman, *Atomic Structure Calculations* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1963)]. 1 hartree = 27.2 eV.

Si on tient compte de l'antisymétrisation et que la fonction d'onde totale donnée par le déterminant de Slater (15.45), on obtient l'approximation de Hartree-Fock. Dans l'approximation de Hartree-Fock, l'éq. (17.15) avec (17.21) est remplacée par les équations

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_a^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_a} + \sum_{b(\neq a)} \int d\mathbf{r}_b \frac{e^2 |u_{\nu_b}(\mathbf{r}_b\sigma_b)|^2}{(4\pi\epsilon_0)\|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b\|} \right] u_{\nu_a}(\mathbf{r}_a\sigma_a) - \sum_{b(\neq a)} \int d\mathbf{r}_b \frac{e^2 u_{\nu_b}^*(\mathbf{r}_b\sigma_b) u_{\nu_a}(\mathbf{r}_b\sigma_b)}{(4\pi\epsilon_0)\|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b\|} u_{\nu_b}(\mathbf{r}_a\sigma_a) = \epsilon_{\nu_a} u_{\nu_a}(\mathbf{r}_a\sigma_a) \quad (17.22)$$

Comme le potentiel effectif (17.21) n'est plus coulombien, on doit s'attendre à une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie et à ce que les énergies propres ϵ_ν des orbitales dépendent des nombres quantiques principal n et azimuthal l :

$\epsilon_\nu = \epsilon_{nl}$. Comme les électrons sont plus éloignés du noyau dans les orbitales de l plus élevée [voir éq. (13.104)], on peut s'attendre à ce que les énergies de ces orbitales soient moins liées comme le montre la fig. 17.3.

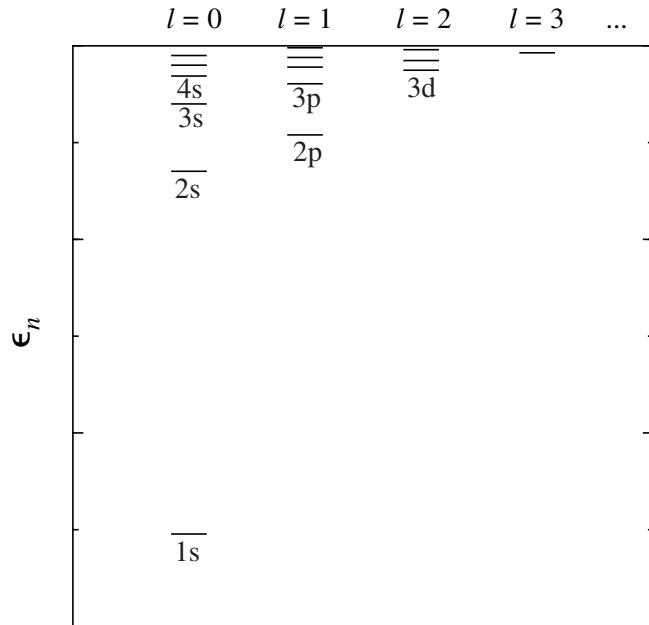


Fig. 17.3. Exemple de spectre d'énergies d'orbitales montrant la levée de dégénérescence due au potentiel effectif qui diffère d'un potentiel coulombien.

En vertu du principe d'exclusion de Pauli, chacune de ces orbitales nl peut accomoder un nombre d'électrons égal à $g_{nl} = 2(2l + 1)$:

$$\begin{aligned} l &= 0, 1, 2, 3, 4, \dots \\ g_{nl} &= 2, 6, 10, 14, 18, \dots \end{aligned} \tag{17.23}$$

Si on définit une couche électronique par toutes les orbitales de nombre quantique principal n donné, on observe que les nombres d'électrons pour fermer les couches successives sont:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, \dots \\ \sum_{l=0}^{n-1} g_{nl} &= 2, 8, 18, 32, \dots \end{aligned} \tag{17.24}$$

qui sont les nombres d'éléments dans les lignes du tableau périodique de Mendéléev de la fig. 17.4.

GROUP IA		IIA		IIIA		IVIA		VIA		VIIA		VIB		VIIB		VIIIB			
1	1.0079 H Hydrogen	3	6.9414 Li Lithium	12	24.305 Na Sodium	21	44.9559 K Potassium	32	88.9659 Sr Strontium	41	92.9664 Ca Calcium	50	144.216 Mg Magnesium	59	167.259 Al Aluminium	68	196.967 Be Boron		
2	4.00260 He Helium	4	9.01218 Be Boron	13	30.00 Mg Magnesium	22	47.00 Ti Titanium	31	50.9415 V Vanadium	40	91.22 Cr Chromium	49	101.07 Mn Manganese	58	147.907 Fe Iron	67	169.971 Co Cobalt		
5	10.81 B Boron	6	12.011 C Carbon	14	40.08 Mg Magnesium	7	12.011 B Boron	15	51.96 Si Silicon	16	40.08 Al Aluminium	17	14.0067 P Phosphorus	18	18.99403 F Fluorine	19	20.178 Ne Neon		
10	20.178 Ne Neon	11	22.99 Ne Neon	12	24.305 Mg Magnesium	13	25.98 Al Aluminium	14	26.98154 Si Silicon	15	26.98154 Al Aluminium	16	26.98154 P Phosphorus	17	35.453 S Sulfur	18	39.948 Ar Argon		
19	39.948 Ar Argon	20	40.08 K Potassium	21	44.9559 Ca Calcium	22	47.00 Ti Titanium	23	50.9415 V Vanadium	24	51.96 Cr Chromium	25	54.9390 Mn Manganese	26	56.947 Fe Iron	27	58.932 Co Cobalt		
31	103.2 K Potassium	32	103.2 Mg Magnesium	33	103.2 Ca Calcium	34	103.2 Ti Titanium	35	103.2 V Vanadium	36	103.2 Cr Chromium	37	103.2 Mn Manganese	38	103.2 Fe Iron	39	103.2 Co Cobalt		
41	103.2 Mg Magnesium	42	103.2 Ca Calcium	43	103.2 Ti Titanium	44	103.2 V Vanadium	45	102.9055 Cr Chromium	46	102.9055 Mn Manganese	47	101.07 Fe Iron	48	112.41 Co Cobalt	49	114.82 Mn Manganese		
50	103.2 Ca Calcium	51	103.2 Ti Titanium	52	103.2 V Vanadium	53	103.2 Cr Chromium	54	103.2 Mn Manganese	55	103.2 Fe Iron	56	103.2 Co Cobalt	57	103.2 Mn Manganese	58	103.2 Fe Iron		
59	103.2 Ti Titanium	60	103.2 V Vanadium	61	103.2 Cr Chromium	62	103.2 Mn Manganese	63	103.2 Fe Iron	64	103.2 Co Cobalt	65	103.2 Mn Manganese	66	103.2 Fe Iron	67	103.2 Co Cobalt		
68	103.2 Ca Calcium	69	103.2 Ti Titanium	70	103.2 V Vanadium	71	103.2 Cr Chromium	72	103.2 Mn Manganese	73	103.2 Fe Iron	74	103.2 Co Cobalt	75	103.2 Mn Manganese	76	103.2 Fe Iron		
77	103.2 Mg Magnesium	78	103.2 Ca Calcium	79	103.2 Ti Titanium	80	103.2 V Vanadium	81	103.2 Cr Chromium	82	103.2 Mn Manganese	83	103.2 Fe Iron	84	103.2 Co Cobalt	85	103.2 Mn Manganese		
86	103.2 Mg Magnesium	87	103.2 Ca Calcium	88	103.2 Ti Titanium	89	103.2 V Vanadium	90	103.2 Cr Chromium	91	103.2 Mn Manganese	92	103.2 Fe Iron	93	103.2 Co Cobalt	94	103.2 Mn Manganese		
95	103.2 Ti Titanium	96	103.2 V Vanadium	97	103.2 Cr Chromium	98	103.2 Mn Manganese	99	103.2 Fe Iron	100	103.2 Co Cobalt	101	103.2 Mn Manganese	102	103.2 Fe Iron	103	103.2 Co Cobalt		
104	103.2 Ca Calcium	105	103.2 Ti Titanium	106	103.2 V Vanadium	107	103.2 Cr Chromium	108	103.2 Mn Manganese	109	103.2 Fe Iron	110	103.2 Co Cobalt	111	103.2 Mn Manganese	112	103.2 Fe Iron	113	103.2 Co Cobalt
114	103.2 Mg Magnesium	115	103.2 Ca Calcium	116	103.2 Ti Titanium	117	103.2 V Vanadium	118	103.2 Cr Chromium	119	103.2 Mn Manganese	120	103.2 Fe Iron	121	103.2 Co Cobalt	122	103.2 Mn Manganese	123	103.2 Fe Iron
124	103.2 Mg Magnesium	125	103.2 Ca Calcium	126	103.2 Ti Titanium	127	103.2 V Vanadium	128	103.2 Cr Chromium	129	103.2 Mn Manganese	130	103.2 Fe Iron	131	103.2 Co Cobalt	132	103.2 Mn Manganese	133	103.2 Fe Iron
134	103.2 Ti Titanium	135	103.2 V Vanadium	136	103.2 Cr Chromium	137	103.2 Mn Manganese	138	103.2 Fe Iron	139	103.2 Co Cobalt	140	103.2 Mn Manganese	141	103.2 Fe Iron	142	103.2 Co Cobalt	143	103.2 Mn Manganese
144	103.2 Ca Calcium	145	103.2 Ti Titanium	146	103.2 V Vanadium	147	103.2 Cr Chromium	148	103.2 Mn Manganese	149	103.2 Fe Iron	150	103.2 Co Cobalt	151	103.2 Mn Manganese	152	103.2 Fe Iron	153	103.2 Co Cobalt
154	103.2 Mg Magnesium	155	103.2 Ca Calcium	156	103.2 Ti Titanium	157	103.2 V Vanadium	158	103.2 Cr Chromium	159	103.2 Mn Manganese	160	103.2 Fe Iron	161	103.2 Co Cobalt	162	103.2 Mn Manganese	163	103.2 Fe Iron
164	103.2 Mg Magnesium	165	103.2 Ca Calcium	166	103.2 Ti Titanium	167	103.2 V Vanadium	168	103.2 Cr Chromium	169	103.2 Mn Manganese	170	103.2 Fe Iron	171	103.2 Co Cobalt	172	103.2 Mn Manganese	173	103.2 Fe Iron
174	103.2 Ti Titanium	175	103.2 V Vanadium	176	103.2 Cr Chromium	177	103.2 Mn Manganese	178	103.2 Fe Iron	179	103.2 Co Cobalt	180	103.2 Mn Manganese	181	103.2 Fe Iron	182	103.2 Co Cobalt	183	103.2 Mn Manganese
184	103.2 Ca Calcium	185	103.2 Ti Titanium	186	103.2 V Vanadium	187	103.2 Cr Chromium	188	103.2 Mn Manganese	189	103.2 Fe Iron	190	103.2 Co Cobalt	191	103.2 Mn Manganese	192	103.2 Fe Iron	193	103.2 Co Cobalt
194	103.2 Mg Magnesium	195	103.2 Ca Calcium	196	103.2 Ti Titanium	197	103.2 V Vanadium	198	103.2 Cr Chromium	199	103.2 Mn Manganese	200	103.2 Fe Iron	201	103.2 Co Cobalt	202	103.2 Mn Manganese	203	103.2 Fe Iron
196	103.2 Ti Titanium	197	103.2 V Vanadium	198	103.2 Cr Chromium	199	103.2 Mn Manganese	200	103.2 Fe Iron	201	103.2 Co Cobalt	202	103.2 Mn Manganese	203	103.2 Fe Iron	204	103.2 Co Cobalt	205	103.2 Mn Manganese
197	103.2 Ca Calcium	198	103.2 Ti Titanium	199	103.2 V Vanadium	200	103.2 Cr Chromium	201	103.2 Mn Manganese	202	103.2 Fe Iron	203	103.2 Co Cobalt	204	103.2 Mn Manganese	205	103.2 Fe Iron	206	103.2 Co Cobalt
198	103.2 Mg Magnesium	199	103.2 Ca Calcium	200	103.2 Ti Titanium	201	103.2 V Vanadium	202	103.2 Cr Chromium	203	103.2 Mn Manganese	204	103.2 Fe Iron	205	103.2 Co Cobalt	206	103.2 Mn Manganese	207	103.2 Fe Iron
199	103.2 Ti Titanium	200	103.2 V Vanadium	201	103.2 Cr Chromium	202	103.2 Mn Manganese	203	103.2 Fe Iron	204	103.2 Co Cobalt	205	103.2 Mn Manganese	206	103.2 Fe Iron	207	103.2 Co Cobalt	208	103.2 Mn Manganese
200	103.2 Ca Calcium	201	103.2 Ti Titanium	202	103.2 V Vanadium	203	103.2 Cr Chromium	204	103.2 Mn Manganese	205	103.2 Fe Iron	206	103.2 Co Cobalt	207	103.2 Mn Manganese	208	103.2 Fe Iron	209	103.2 Co Cobalt
201	103.2 Mg Magnesium	202	103.2 Ca Calcium	203	103.2 Ti Titanium	204	103.2 V Vanadium	205	103.2 Cr Chromium	206	103.2 Mn Manganese	207	103.2 Fe Iron	208	103.2 Co Cobalt	209	103.2 Mn Manganese	210	103.2 Fe Iron
202	103.2 Ti Titanium	203	103.2 V Vanadium	204	103.2 Cr Chromium	205	103.2 Mn Manganese	206	103.2 Fe Iron	207	103.2 Co Cobalt	208	103.2 Mn Manganese	209	103.2 Fe Iron	210	103.2 Co Cobalt	211	103.2 Mn Manganese
203	103.2 Ca Calcium	204	103.2 Ti Titanium	205	103.2 V Vanadium	206	103.2 Cr Chromium	207	103.2 Mn Manganese	208	103.2 Fe Iron	209	103.2 Co Cobalt	210	103.2 Mn Manganese	211	103.2 Fe Iron	212	103.2 Co Cobalt
204	103.2 Mg Magnesium	205	103.2 Ca Calcium	206	103.2 Ti Titanium	207	103.2 V Vanadium	208	103.2 Cr Chromium	209	103.2 Mn Manganese	210	103.2 Fe Iron	211	103.2 Co Cobalt	212	103.2 Mn Manganese	213	103.2 Fe Iron
205	103.2 Ti Titanium	206	103.2 V Vanadium	207	103.2 Cr Chromium	208	103.2 Mn Manganese	209	103.2 Fe Iron	210	103.2 Co Cobalt	211	103.2 Mn Manganese	212	103.2 Fe Iron	213	103.2 Co Cobalt	214	103.2 Mn Manganese
206	103.2 Ca Calcium	207	103.2 Ti Titanium	208	103.2 V Vanadium	209	103.2 Cr Chromium	210	103.2 Mn Manganese	211	103.2 Fe Iron	212	103.2 Co Cobalt	213	103.2 Mn Manganese	214	103.2 Fe Iron	215	103.2 Co Cobalt
207	103.2 Mg Magnesium	208	103.2 Ca Calcium	209	103.2 Ti Titanium	210	103.2 V Vanadium	211	103.2 Cr Chromium	212	103.2 Mn Manganese	213	103.2 Fe Iron	214	103.2 Co Cobalt	215	103.2 Mn Manganese	216	103.2 Fe Iron
208	103.2 Ti Titanium	209	103.2 V Vanadium	210	103.2 Cr Chromium	211	103.2 Mn Manganese	212	103.2 Fe Iron	213	103.2 Co Cobalt	214	103.2 Mn Manganese	215	103.2 Fe Iron	216	103.2 Co Cobalt	217	103.2 Mn Manganese
209	103.2 Ca Calcium	210	103.2 Ti Titanium	211	103.2 V Vanadium	212	103.2 Cr Chromium	213	103.2 Mn Manganese	214	103.2 Fe Iron	215	103.2 Co Cobalt	216	103.2 Mn Manganese	217	103.2 Fe Iron	218	103.2 Co Cobalt
210	103.2 Mg Magnesium	211	103.2 Ca Calcium	212	103.2 Ti Titanium	213	103.2 V Vanadium	214	103.2 Cr Chromium	215	103.2 Mn Manganese	216	103.2 Fe Iron	217	103.2 Co Cobalt	218	103.2 Mn Manganese	219	103.2 Fe Iron
211	103.2 Ti Titanium	212	103.2 V Vanadium	213	103.2 Cr Chromium	214	103.2 Mn Manganese	215	103.2 Fe Iron	216	103.2 Co Cobalt	217	103.2 Mn Manganese	218	103.2 Fe Iron	219	103.2 Co Cobalt	220	103.2 Mn Manganese
212	103.2 Ca Calcium	213	103.2 Ti Titanium	214	103.2 V Vanadium	215	103.2 Cr Chromium	216	103.2 Mn Manganese	217	103.2 Fe Iron	218	103.2 Co Cobalt	219	103.2 Mn Manganese	220	103.2 Fe Iron	221	103.2 Co Cobalt
213	103.2 Mg Magnesium	214	103.2 Ca Calcium	215	103.2 Ti Titanium	216	103.2 V Vanadium	217	103.2 Cr Chromium	218	103.2 Mn Manganese	219	103.2 Fe Iron	220	103.2 Co Cobalt	221	103.2 Mn Manganese	222	103.2 Fe Iron
214	103.2 Ti Titanium	215	103.2 V Vanadium	216	103.2 Cr Chromium	217	103.2 Mn Manganese	218	103.2 Fe Iron	219	103.2 Co Cobalt	220	103.2 Mn Manganese	221	103.2 Fe Iron	222	103.2 Co Cobalt	223	103.2 Mn Manganese
215	103.2 Ca Calcium	216	103.2 Ti Titanium	217	103.2 V Vanadium	2													

Table 17.1. Structure électronique des atomes. Le terme est la notation spectroscopique $^{2S+1}L_J$ de l'éclat fondamental de l'atome. Le rayon est défini par le pic de la densité de charge calculée pour l'orbitale la plus extérieure.

Periodic Table

Z	Element	Configuration	Term ¹	Ionization Potential eV	Radius ² in Å
1	H	(1s)	$^2S_{1/2}$	13.6	0.53
2	He	(1s) ²	1S_0	24.6	0.29
3	Li	(He)(2s)	$^2S_{1/2}$	5.4	1.59
4	Be	(He)(2s) ²	1S_0	9.3	1.04
5	B	(He)(2s) ² (2p)	$^2P_{1/2}$	8.3	0.78
6	C	(He)(2s) ² (2p) ²	3P_0	11.3	0.62
7	N	(He)(2s) ² (2p) ³	$^4S_{3/2}$	14.5	0.52
8	O	(He)(2s) ² (2p) ⁴	3P_2	13.6	0.45
9	F	(He)(2s) ² (2p) ⁵	$^2P_{3/2}$	17.4	0.40
10	Ne	(He)(2s) ² (2p) ⁶	1S_0	21.6	0.35
11	Na	(Ne)(3s)	$^2S_{1/2}$	5.1	1.71
12	Mg	(Ne)(3s) ²	1S_0	7.6	1.28
13	Al	(Ne)(3s) ² (3p)	$^2P_{1/2}$	6.0	1.31
14	Si	(Ne)(3s) ² (3p) ²	3P_0	8.1	1.07
15	P	(Ne)(3s) ² (3p) ³	$^4S_{3/2}$	11.0	0.92
16	S	(Ne)(3s) ² (3p) ⁴	3P_2	10.4	0.81
17	Cl	(Ne)(3s) ² (3p) ⁵	$^2P_{3/2}$	13.0	0.73
18	Ar	(Ne)(3s) ² (3p) ⁶	1S_0	15.8	0.66
19	K	(Ar)(4s)	$^2S_{1/2}$	4.3	2.16
20	Ca	(Ar)(4s) ²	1S_0	6.1	1.69
21	Sc	(Ar)(4s)(3d)	$^2D_{3/2}$	6.5	1.57
22	Ti	(Ar)(4s) ² (3d) ²	3F_2	6.8	1.48
23	V	(Ar)(4s) ² (3d) ³	$^4F_{3/2}$	6.7	1.40
24	Cr	(Ar)(4s)(3d) ⁵	7S_3	6.7	1.45
25	Mn	(Ar)(4s) ² (3d) ⁵	$^6S_{3/2}$	7.4	1.28
26	Fe	(Ar)(4s) ² (3d) ⁶	5D_4	7.9	1.23
27	Co	(Ar)(4s) ² (3d) ⁷	$^4F_{9/2}$	7.8	1.18
28	Ni	(Ar)(4s) ² (3d) ⁸	3F_4	7.6	1.14
29	Cu	(Ar)(4s)(3d) ¹⁰	$^2S_{1/2}$	7.7	1.19
30	Zn	(Ar)(4s) ² (3d) ¹⁰	1S_0	9.4	1.07
31	Ga	(Ar)(4s) ² (3d) ¹⁰ (4p)	$^2P_{1/2}$	6.0	1.25
32	Ge	(Ar)(4s) ² (3d) ¹⁰ (4p) ²	3P_0	8.1	1.09
33	As	(Ar)(4s) ² (3d) ¹⁰ (4p) ³	$^4S_{3/2}$	10.0	1.00
34	Se	(Ar)(4s) ² (3d) ¹⁰ (4p) ⁴	3P_2	9.8	0.92
35	Br	(Ar)(4s) ² (3d) ¹⁰ (4p) ⁵	$^2P_{3/2}$	11.8	0.85
36	Kr	(Ar)(4s) ² (3d) ¹⁰ (4p) ⁶	1S_0	14.0	0.80

Periodic Table (*continued*)

Z	Element	Configuration	Term ¹	Ionization Potential eV	Radius ² in Å
37	Rb	(Kr)(5s)	$^2S_{1/2}$	4.2	2.29
38	Sr	(Kr)(5s) ²	1S_0	5.7	1.84
39	Y	(Kr)(5s) ² (4d)	$^2D_{3/2}$	6.6	1.69
40	Zr	(Kr)(5s) ² (4d) ²	3F_2	7.0	1.59
41	Nb	(Kr)(5s)(4d) ⁴	$^6D_{1/2}$	6.8	1.59
42	Mo	(Kr)(5s)(4d) ⁵	7S_3	7.2	1.52
43	Tc	(Kr)(5s) ² (4d) ⁵	$^6S_{5/2}$	Not known	1.39
44	Ru	(Kr)(5s)(4d) ⁷	5F_5	7.5	1.41
45	Rh	(Kr)(5s)(4d) ⁸	$^4F_{9/2}$	7.7	1.36
46	Pd	(Kr)(4d) ¹⁰	1S_0	8.3	0.57
47	Ag	(Kr)(5s)(4d) ¹⁰	$^2S_{1/2}$	7.6	1.29
48	Cd	(Kr)(5s) ² (4d) ¹⁰	1S_0	9.0	1.18
49	In	(Kr)(5s) ² (4d) ¹⁰ (5p)	$^2P_{1/2}$	5.8	1.38
50	Sn	(Kr)(5s) ² (4d) ¹⁰ (5p) ²	3P_0	7.3	1.24
51	Sb	(Kr)(5s) ² (4d) ¹⁰ (5p) ³	$^4S_{3/2}$	8.6	1.19
52	Te	(Kr)(5s) ² (4d) ¹⁰ (5p) ⁴	3P_2	9.0	1.11
53	I	(Kr)(5s) ² (4d) ¹⁰ (5p) ⁵	$^2P_{3/2}$	10.4	1.04
54	Xe	(Kr)(5s) ² (4d) ¹⁰ (5p) ⁶	1S_0	12.1	0.99
55	Cs	(Xe)(6s)	$^2S_{1/2}$	3.9	2.52
56	Ba	(Xe)(6s) ²	1S_0	5.2	2.06
57	La	(Xe)(6s) ² (5d)	$^2D_{3/2}$	5.6	1.92
58	Ce	(Xe)(6s) ² (4f)(5d)	3H_5	6.9	1.98
59	Pr	(Xe)(6s) ² (4f) ³	$^4I_{9/2}$	5.8	1.94
60	Nd	(Xe)(6s) ² (4f) ⁴	5I_4	6.3	1.92
61	Pm	(Xe)(6s) ² (4f) ⁵	$^6H_{5/2}$	Not known	1.88
62	Sm	(Xe)(6s) ² (4f) ⁶	7F_0	5.6	1.84
63	Eu	(Xe)(6s) ² (4f) ⁷	$^8S_{7/2}$	5.7	1.83
64	Gd	(Xe)(6s) ² (4f) ⁷ (5d)	9D_2	6.2	1.71
65	Tb	(Xe)(6s) ² (4f) ⁹	$^6H_{15/2}$	6.7	1.78
66	Dy	(Xe)(6s) ² (4f) ¹⁰	5I_8	6.8	1.75
67	Ho	(Xe)(6s) ² (4f) ¹¹	$^4I_{15/2}$	Not known	1.73
68	Er	(Xe)(6s) ² (4f) ¹²	3H_6	Not known	1.70
69	Tm	(Xe)(6s) ² (4f) ¹³	$^2F_{7/2}$	Not known	1.68
70	Yb	(Xe)(6s) ² (4f) ¹⁴	1S_0	6.2	1.66
71	Lu	(Xe)(6s) ² (4f) ¹⁴ (5d)	$^2D_{3/2}$	5.0	1.55
72	Hf	(Xe)(6s) ² (4f) ¹⁴ (5d) ²	3F_2	5.5	1.48
73	Ta	(Xe)(6s) ² (4f) ¹⁴ (5d) ³	$^4F_{3/2}$	7.9	1.41
74	W	(Xe)(6s) ² (4f) ¹⁴ (5d) ⁴	5D_0	8.0	1.36
75	Re	(Xe)(6s) ² (4f) ¹⁴ (5d) ⁵	$^6S_{5/2}$	7.9	1.31
76	Os	(Xe)(6s) ² (4f) ¹⁴ (5d) ⁶	5D_4	8.7	1.27
77	Ir	(Xe)(6s) ² (4f) ¹⁴ (5d) ⁷	$^4F_{9/2}$	9.2	1.23
78	Pt	(Xe)(6s)(4f) ¹⁴ (5d) ⁹	3D_3	9.0	1.22
79	Au	(Xe)(6s)(4f) ¹⁴ (5d) ¹⁰	$^2S_{1/2}$	9.2	1.19
80	Hg	(Xe)(6s) ² (4f) ¹⁴ (5d) ¹⁰	1S_0	10.4	1.13
81	Tl	(Xe)(6s) ² (4f) ¹⁴ (5d) ¹⁰ (6p)	$^2P_{1/2}$	6.1	1.32
82	Pb	(Xe)(6s) ² (4f) ¹⁴ (5d) ¹⁰ (6p) ²	3P_0	7.4	1.22
83	Bi	(Xe)(6s) ² (4f) ¹⁴ (5d) ¹⁰ (6p) ³	$^4S_{3/2}$	7.3	1.30
84	Po	(Xe)(6s) ² (4f) ¹⁴ (5d) ¹⁰ (6p) ⁴	3P_2	8.4	1.21
85	At	(Xe)(6s) ² (4f) ¹⁴ (5d) ¹⁰ (6p) ⁵	$^2P_{3/2}$	Not known	1.15
86	Rn	(Xe)(6s) ² (4f) ¹⁴ (5d) ¹⁰ (6p) ⁶	1S_0	10.7	1.09

Periodic Table (continued)

Z	Element	Configuration	Term ¹	Ionization Potential eV	Radius ² in Å
87	Fr	(Rn)(7s)		Not known	2.48
88	Ra	(Rn)(7s) ²	¹ S ₀	5.3	2.04
89	Ac	(Rn)(7s) ² (6d)	² D _{3/2}	6.9	1.90
90	Th	(Rn)(7s) ² (6d) ²	³ F ₂		
91	Pa	(Rn)(7s) ² (5f) ² (6d)	⁴ K _{11/2}		
92	U	(Rn)(7s) ² (5f) ³ (6d)	⁵ L ₆		
93	Np	(Rn)(7s) ² (5f) ⁴ (6d)	⁶ L _{11/2}		
94	Pu	(Rn)(7s) ² (5f) ⁶	⁷ F ₀		
95	Am	(Rn)(7s) ² (5f) ⁷	⁸ S _{7/2}		
96	Cm	(Rn)(7s) ² (5f) ⁷ (6d)	⁹ D ₂		
97	Bk	(Rn)(7s) ² (5f) ⁹	⁶ H _{15/2}		
98	Cf	(Rn)(7s) ² (5f) ¹⁰	⁵ I ₈		
99	Es	(Rn)(7s) ² (5f) ¹¹	⁴ I _{15/2}		
100	Fm	(Rn)(7s) ² (5f) ¹²	³ H ₆		
101	Md	(Rn)(7s) ² (5f) ¹³	² F _{7/2}		
102	No	(Rn)(7s) ² (5f) ¹⁴	¹ S ₀		

¹Term designation is equivalent to spectroscopic description.²Radius is defined by the peak of the calculated charge density of the outermost orbital.

D'après la succession des niveaux d'énergie des orbitales observée sur la fig. 17.3, les orbitales se remplissent successivement d'après le tableau ci-dessous:

1s	2e ⁻	
2s, 2p	8e ⁻	
3s, 3p	8e ⁻	
4s, 3d, 4p	18e ⁻	(17.25)
5s, 4d, 5p	18e ⁻	
6s, 4f, 5d, 6p	32e ⁻	
:	:	

La table 17.1 montre comment les électrons occupent les orbitales successives d'après le principe d'exclusion de Pauli.

L'état fondamental des atomes est caractérisé (pour les atomes les moins lourds $Z < 40$) par un moment cinétique orbital total L , par un moment cinétique de spin total S et par un moment cinétique électronique total J . La notation spectroscopique par l'état fondamental (encore appelé "terme") est

$$^{2s+1}L_J \quad (17.26)$$

où $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ est remplacé par les lettres S, P, D, F, \dots respectivement.

L'état fondamental des atomes pour $Z < 40$ est déterminé par les *règles de Hund*:

0. La plus grande valeur de $\sum_{a=1}^Z m_{la} = M_L$ donne L . La plus grande valeur de $\sum_{a=1}^Z m_{sa} = M_S$ compte tenu du principe d'exclusion de Pauli donne S .
1. L'état avec le plus grand spin S a l'énergie la plus basse.
2. Pour S donné, l'état avec L maximum a l'énergie la plus basse.
3. Pour L et S donnés, si moins de la moitié de la couche incomplète est remplie, alors $J = |L - S|$ pour l'état d'énergie la plus basse; si plus de la moitié de la couche incomplète est remplie, alors $J = L + S$ pour l'état d'énergie la plus basse.

Par exemple, pour le fluor F, la couche incomplète est $(2p)^5$. Les états $m_l = 0, \pm 1$ de l'orbitale sont représentés à la fig. 17.5. Nous avons $M_S = \sum_{a=1}^5 m_{sa} = \frac{1}{2}$ au maximum de sorte que $S = \frac{1}{2}$. Par ailleurs $M_L = \sum_{a=1}^5 m_{la} = 2 + 0 - 1 = 1$ au maximum de sorte que $L = 1$. Comme plus de la moitié de la couche est remplie $J = L + S = \frac{3}{2}$. L'état fondamental est donc ${}^2P_{3/2}$.

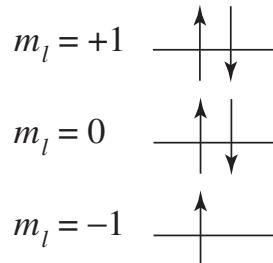


Fig. 17.5. Schéma d'occupation des 5 électrons sur l'orbitale $2p$ du fluor.

Pour les atomes les plus lourds $Z > 40$, l'état fondamental est déterminé par un couplage jj , plutôt que par le couplage LS décrit ci-dessus.

Chapitre 18

INTRODUCTION A LA PHYSIQUE NUCLEAIRE

18.1 Structure des noyaux

Les noyaux sont des états liés de protons et de neutrons. Les tailles des noyaux sont de l'ordre de 10^{-15} m. Les nucléons tiennent ensembles en dépit de la répulsion coulombienne entre les protons grâce à l'interaction nucléaire forte dont la portée est de 10^{-15} m.

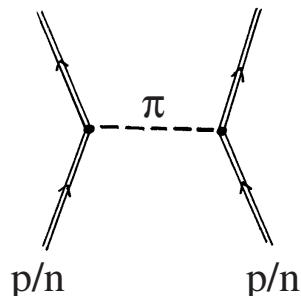


Fig. 18.1. Interaction nucléaire forte entre deux nucléons (protons p ou neutrons n) due à l'échange d'un pion virtuel π . Les pions ont un spin nul tandis que le proton et le neutron ont un spin $s = \frac{1}{2}$ et sont des fermions.

Cette interaction est transmise par des particules appelées les pions π^0, π^\pm dont l'hypothèse a été formulée par Yukawa à la fin des années trente (voir fig. 18.1). Si on assimile la portée de l'interaction forte avec la longueur d'onde de Compton des pions, on trouve une énergie de l'ordre de 100 MeV qui est à peu près l'énergie des pions:

$$\begin{aligned} m_{\pi^\pm} &= 139.6 \text{ MeV} \\ m_{\pi^0} &= 135.0 \text{ MeV} \end{aligned} \tag{18.1}$$

tandis que le proton et le neutron ont les masses

$$\begin{aligned} m_p &= 938.3 \text{ MeV} \\ m_n &= 939.6 \text{ MeV} \end{aligned} \quad (18.2)$$

Un noyau de Z protons et de N neutrons a un nombre atomique Z et un nombre de masse $A = Z + N$ qui est le nombre de nucléons composant le noyau. On le désigne par

$${}^A_Z X \quad (18.3)$$

où X est la lettre de l'élément chimique correspondant. Des exemples sont ${}_6^{12}\text{C}$, ${}_{11}^{23}\text{Na}$, ${}_{92}^{238}\text{U}$, ...

Bohr imagina les noyaux comme des petites gouttes liquides de matière nucléaire. Cette image a beaucoup évolué depuis les années trente, mais elle reste d'actualité dans la mesure où elle explique facilement un certain nombre de phénomènes comme la fission ou les vibrations collectives de la goutte de matière nucléaire. L'image de la goutte traduit le fait que les nucléons interagissent également entre eux, un peu comme les molécules dans une goutte liquide, contrairement aux atomes où les électrons interagissent principalement avec un centre quasi-ponctuel bien défini. Dans un noyau, un nucléon se déplace dans un potentiel effectif déterminé par tous les nucléons et le schéma auto-consistant de Hartree-Fock est encore d'application. Chaque état quantique à une particule du potentiel effectif peut être occupé par un proton et un neutron et le principe d'exclusion de Pauli est d'application séparément pour le système des protons et celui des neutrons. Le développement de cette idée a mené au modèle en couches du noyau découvert par Maria Goeppert-Mayer.

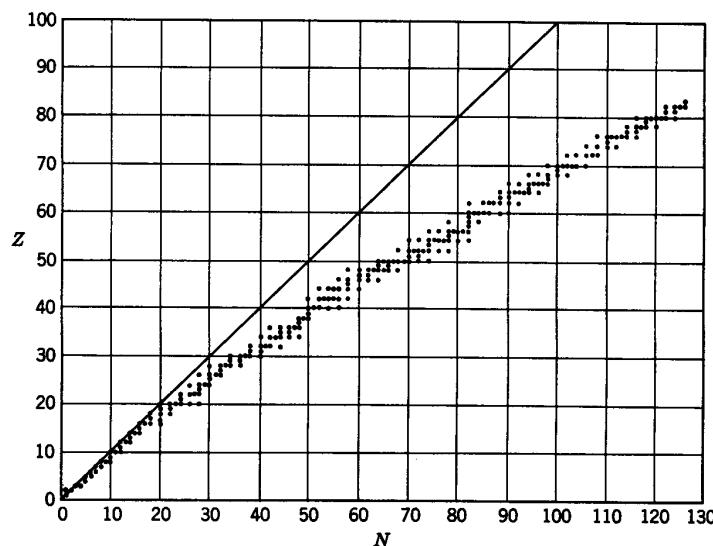


Fig. 18.2. Zone des noyaux stables dans le diagramme du nombre atomique Z en fonction du nombre de neutrons N .

La figure 18.2 montre la zone des noyaux stables sur le diagramme (Z, A) . Les noyaux stables ont tendance à contenir un nombre égal de protons et de neutrons. Cependant, les noyaux lourds ont tendance à contenir un excès de neutrons par rapport aux protons, ce qui s'explique comme un effet de la répulsion coulombienne entre les protons.

Si l'on s'écarte de la zone stable, les noyaux sont de plus en plus instables: si ces noyaux instables ont été observés c'est seulement avec un temps de vie qui tombe très vite en-dessous de la seconde à mesure que l'on s'éloigne de la zone de stabilité. Les noyaux trop lourds se désintègrent souvent par radioactivité α , les noyaux avec un excès de protons souvent par radioactivité β^+ , ceux avec un excès de neutrons par radioactivité β^- .

L'énergie moyenne de liaison par nucléon est définie par

$$\mathcal{E} = \frac{[Zm_p + Nm_n - M(A, Z)]c^2}{A} = \frac{\text{défaut de masse}}{\text{nombre de nucléons}} \quad (18.4)$$

où $M(Z, A)$ est la masse du noyau. Cette énergie est représentée en fonction de A sur la fig. 18.3.

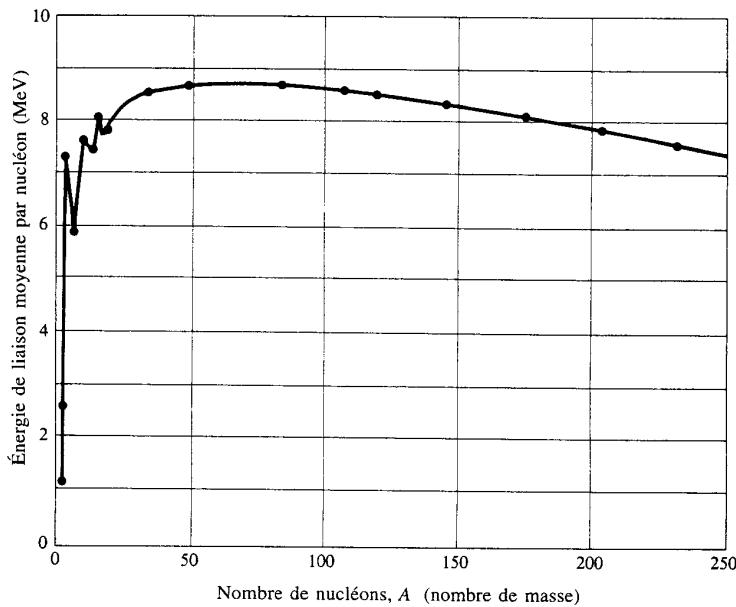


Fig. 18.3. Energie moyenne de liaison en fonction du nombre de masse.

On observe que l'énergie de liaison est maximum pour le noyau de fer $^{56}_{26}\text{Fe}$ qui est donc le plus stable des noyaux. Les noyaux plus légers ont des énergies de liaison plus basses de sorte qu'ils ont tendance à fusionner ensemble pour former des noyaux plus lourds.

D'autre part, les noyaux les plus lourds ont tendance à fissionner en noyaux plus légers. Fusion et fission sont les deux processus fondamentaux d'évolution des

noyaux dans les processus de nucléosynthèse dans le cosmos. Les noyaux évoluent, d'une part, par les processus de désintégrations spontanées et, d'autre part, par les processus de réactions nucléaires qui se produisent soit dans les phénomènes produisant de très hautes températures dans le cosmos, soit de manière artificielle dans les laboratoires spécialisés.

18.2 Désintégrations nucléaires

Il y a différents types de désintégrations spontanées dont nous ne citerons ici que les principaux.

La radioactivité *alpha* a déjà été décrite plus haut. Elle se caractérise par l'émission d'une particule α qui est un noyau d'hélium ${}^4_2\text{He}$:

$$\alpha : {}^A_Z\text{X} \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}\text{X} + {}^4_2\text{He} \quad (Q \simeq 5 \text{ MeV}) \quad (18.5)$$

Il s'agit d'un processus à deux corps où la particule α se sépare du noyau fils par un effet tunnel à travers la barrière d'énergie potentielle coulombienne entre ces deux particules de charges électriques $+(Z-2)e$ et $+2e$. L'énergie dégagée lors d'une désintégration α est typiquement de l'ordre de $Q \simeq 5$ MeV. Comme nous l'avons déjà mentionné, les éléments lourds instables au-delà du plomb produisent souvent des cascades de désintégrations α qui engendrent toute une famille de noyaux plus ou moins instables.

L'interaction nucléaire faible est responsable de la désintégration *beta*. Il en existe deux variantes: les radioactivités β^- et β^+ . La plus connue est la radioactivité

$$\beta^- : {}^A_Z\text{X} \rightarrow {}^A_{Z+1}\text{X} + e^- + \bar{\nu}_e \quad (Q \simeq 1 \text{ MeV}) \quad (18.6)$$

Il s'agit d'une désintégration en trois corps avec émission d'un électron e^- et d'un antineutrino électronique $\bar{\nu}_e$. L'énergie dégagée par une désintégration β^- typique est d'environ 1 MeV. Lors de cette désintégration, on peut dire qu'un des neutrons du noyau père se désintègre en un proton par un processus analogue à la désintégration d'un neutron isolé:

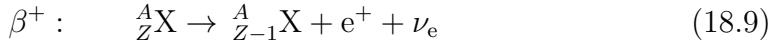
$$\beta^- : n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e \quad (18.7)$$

qui produit 0.78 MeV d'énergie. Cette désintégration donne à un neutron isolé un temps de vie de l'ordre de 15 min. Dans les noyaux stables, les neutrons sont suffisamment liés pour que la désintégration (18.7) ne soit pas énergétiquement favorable de sorte que les neutrons liés restent stables. Une désintégration β^- célèbre est celle du carbone 14 dont la demi-vie est $t_{1/2} = 5730$ ans ce qui sert à dater les objets archéologiques des civilisations vieilles de 5000-10000 ans:

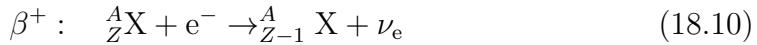
$$\beta^- : {}^{\text{14}}_6\text{C} \rightarrow {}^{\text{14}}_7\text{N} + e^- + \bar{\nu}_e \quad (18.8)$$

qui dégage 0.16 MeV.

Une variante de la radioactivité β^- est la radioactivité



avec émission d'un positon (antiélectron) et d'un neutrino électronique. Cette radioactivité peut prendre la forme de la capture d'un électron du cortège électronique d'un atome par son noyau:

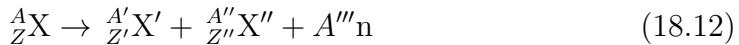


De plus, on a aussi les désintégrations de radioactivité *gamma*



dans lesquelles un photon γ est émis par le noyau. Les désintégrations γ sont dues à l'interaction électromagnétique.

Certains noyaux lourds instables se désintègrent aussi par *fission spontanée*:



avec $A = A' + A'' + A'''$ et $Z = Z' + Z''$, en deux noyaux plus légers qui sont de masses généralement différentes et en un certain nombre A''' de neutrons car les noyaux lourds ont en général plus de neutrons par proton que les noyaux plus légers comme le montre la fig. 18.2. La figure 11.2b montre comment une fission peut s'imaginer dans le modèle de la goutte de matière nucléaire.

Un exemple de désintégration par fission spontanée est donné par l'uranium ${}_{92}^{238}U$. C'est l'isotope de l'uranium qui est largement le plus abondant dans la nature. L'abondance naturelle des isotopes de l'uranium se répartit comme suit:

${}_{92}^{238}U$	99.274%
${}_{92}^{235}U$	0.720%
${}_{92}^{234}U$	0.006%

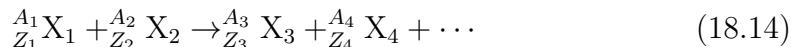
(18.13)

Ces trois isotopes se désintègrent essentiellement par radioactivité α . Ainsi, l'uranium ${}_{92}^{238}U$ a une demi-vie égale à $t_{1/2} = 4.5 \times 10^9$ ans. Si la plupart des désintégrations de cet isotope sont de radioactivité α , cependant une désintégration sur environ 2×10^6 s'effectue par fission spontanée.

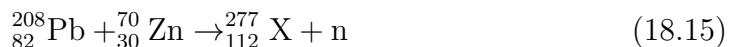
Un autre exemple est celui du curium ${}_{96}^{248}Cm$ dont la demi-vie est $t_{1/2} = 3.4 \times 10^5$ ans. 92% des désintégrations s'effectuent par radioactivité α et 8% par fission spontanée.

18.3 Réactions nucléaires

La transmutation des éléments chimiques est un vieux rêve des alchimistes et qui a été rendu possible par la découverte de la radioactivité artificielle. Cette radioactivité consiste à bombarder un noyau par un autre noyau comme par exemple une particule α ou même seulement un neutron. Cette collision peut être suffisamment violente pour produire de nouveaux noyaux parmi les produits de la réaction:



La radioactivité artificielle a permis de créer des éléments qui n'existaient pas dans la nature comme les isotopes ${}_{43}^{97}\text{Tc}$, ${}_{43}^{98}\text{Tc}$ et ${}_{43}^{99}\text{Tc}$ du technétium (élément découvert ainsi en 1936) ou des éléments super-lourds jusqu'au ${}_{112}^{277}\text{X}$ découvert au laboratoire GSI de Darmstadt (Allemagne) par la réaction [18.1]



Il est à remarquer que la plupart des noyaux produits artificiellement sont instables. Par exemple, les isotopes du technétium mentionés ci-dessus ont une demi-vie de l'ordre de 10^5 ans.

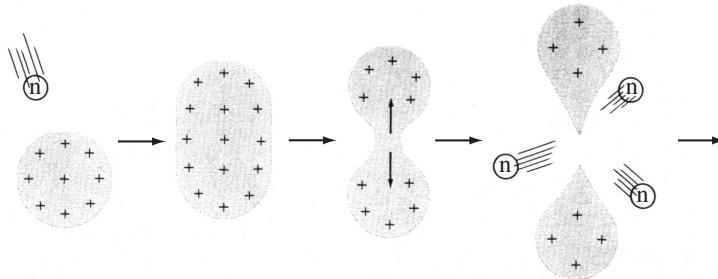
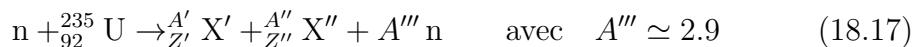


Fig. 18.4. Schéma de la fission d'un noyau dans le modèle de la goutte liquide de matière nucléaire. La fission est ici induite par collision avec un neutron.

Une des réactions nucléaires dont les applications sont les plus importantes est la fission induite par collision avec un neutron



avec $A = A' + A'' + A''' - 1$ et $Z = Z' + Z''$, où A''' est le nombre de neutrons émis par la fission. Un exemple est la fission induite de l'isotope 235 de l'uranium



ou celle de l'isotope 239 du plutonium

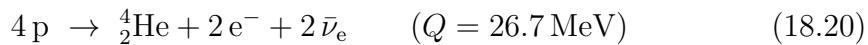


La fission n'est pas symétrique car typiquement ($A' \simeq 90$, $Z' \simeq 40$) et ($A'' \simeq 135$, $Z'' \simeq 55$). L'énergie libérée par la fission d'un de ces noyaux est considérable de l'ordre de 200 MeV (ce qui représente environ 1-2 MeV par nucléon). Comme la fission augmente le nombre de neutrons, une réaction en chaîne peut se produire par un effet autocatalytique. Cette réaction en chaîne peut être contrôlée dans les centrales nucléaires qui produisent de l'électricité grâce à l'énorme énergie dégagée par la fission.

D'autres réactions nucléaires très importantes sont les réactions de fusion des noyaux légers comme



ou



Ces réactions de fusion se produisent au centre des étoiles lorsque la température est suffisamment élevée $T > 10^6$ K. Par exemple, la puissance des réactions thermonucléaires dans le soleil est de 4×10^{26} Watt. Cette puissance correspond à 10^{38} réactions de fusion par seconde qui consomme 4×10^{38} protons par seconde, ce qui laisse au soleil environ 10^{10} années d'existence.

18.4 Eléments de dosimétrie

La radioactivité produit des particules ionisantes dont l'énergie cinétique est de l'ordre du MeV. Par leur grande énergie cinétique, ces particules peuvent briser un très grand nombre de liaisons chimiques qui ne sont que de 5 à 10 eV. Par conséquent, les radiations ionisantes de la radioactivité détruisent les solides et les tissus biologiques. La radioactivité est donc dangereuse pour les êtres vivants. Les radiations ionisantes provoquent des rougeoiements de la peau. Si les os sont atteints, il peut s'en suivre une leucémie causée par la destruction des globules blancs produites par les os. Si les gonades sont atteintes, le matériel génétique de l'être vivant peut être affecté par des mutations.

L'ionisation de la matière par les particules ionisantes est un phénomène complexe mais relativement bien connu. Par contre, les effets biologiques à moyens ou à long termes sont plus difficiles à estimer mais ces effets ont été étudiés très systématiquement de manière quantitative. Des unités de mesure ont été définies qui permettent de mesurer la radioactivité et ses effets. Certaines de ces unités appartiennent au système international (SI). Il est nécessaire de distinguer trois aspects:

(1) *L'activité* d'un échantillon radioactif dont les unités sont

$$1 \text{ curie} = 1 \text{ Ci} = 3.70 \times 10^{10} \text{ désintégrations/sec} \quad (18.21)$$

$$1 \text{ becquerel} = 1 \text{ Bq} = 1 \text{ désintégration/sec (SI)} \quad (18.22)$$

- (2) *L'exposition ou dose absorbée* qui évalue l'effet de la radiation sur le matériau exposé:

$$1 \text{ rad} = 10^{-2} \text{ J/kg} \quad (18.23)$$

$$1 \text{ gray} = 1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg} = 100 \text{ rad (SI)} \quad (18.24)$$

- (3) *L'efficacité biologique relative* des particules ionisantes est évaluée par un *facteur de qualité* (FQ) qui sert à estimer la *dose équivalente* définie par:

$$\text{dose équivalente en [rem]} = \text{FQ} \times \text{dose absorbée en [rad]} \quad (18.25)$$

ou bien dans le système international (SI) par:

$$\text{dose équivalente en [Sv]} = \text{FQ} \times \text{dose absorbée en [Gy]} \quad (18.26)$$

L'unité SI de dose équivalente est le sievert [Sv].

La table 18.1 donne les facteurs de qualité pour différents types de radiations. Les particules α et les ions lourds sont très ionisants et ont des effets très importants.

Table 18.1. Facteur de qualité (FQ) pour différents types de radiations.

type	FQ
rayons X ou γ	≈ 1
β^-	≈ 1
p^+ rapides	1
n^0 lents	≈ 3
n^0 rapides	< 10
α et ions lourds	< 20

Il existe toujours une radioactivité “naturelle” due aux rayons cosmiques, à la radioactivité naturelle du sol et à la radioactivité naturelle dans la nourriture (par exemple au travers de l'isotope $^{40}_{19}\text{K}$). Pour un être humain, la dose équivalente de cette radioactivité naturelle est estimée à 1.3 mSv/an. L'unité mSv est le milli-sievert. La dose équivalente reçue en moyenne par un être humain à cause des rayons X utilisés en médecine est de l'ordre de 0.7 mSv/an.

En ce qui concerne l'exposition à des sources de radioactivité non-naturelles, la recommandation est que la dose équivalente à ces sources non-naturelles reste en général inférieure à 5 mSv/an sans compter la radioactivité naturelle. Pour un professionnel travaillant dans une centrale nucléaire ou dans un laboratoire de radioéléments comme dans les hôpitaux, la recommandation est que la dose équivalente reçue reste inférieure à 50 mSv/an sans compter la radioactivité naturelle. Une courte exposition de 10 Sv est létale et une courte exposition de 4 Sv est létale dans 50 % des cas.

A cause des rayons cosmiques, les missions spatiales accroissent la dose équivalente reçue par les cosmonautes. Lors d'une mission spatiale de 4 mois dans la station MIR en 1995, on aurait mesurer une dose équivalente de 150 mSv. On notera que le champ magnétique terrestre concentre les rayons cosmiques dans une zone particulière appelée la ceinture de Van Allen qui est dangereuse de ce point de vue.

Référence

- 18.1 S. Hofmann & G. Münzenberg, *The discovery of the heaviest elements*, Rev. Mod. Phys. **72** (2000) 733-767.

Chapitre 19

BREVE PHENOMENOLOGIE DES PARTICULES ELEMENTAIRES

19.1 Particules et antiparticules

La physique des particules ou physique des hautes énergies se caractérise par la mise en jeu d'énergies cinétiques égales ou supérieures à l'énergie de la masse au repos des particules. Dans ce cas, on entre dans le domaine relativiste où les énergies des particules sont décrites par la relation relativiste

$$\epsilon = \pm \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2} \quad (19.1)$$

Cette relation de dispersion est représentée sur la figure 9.1.

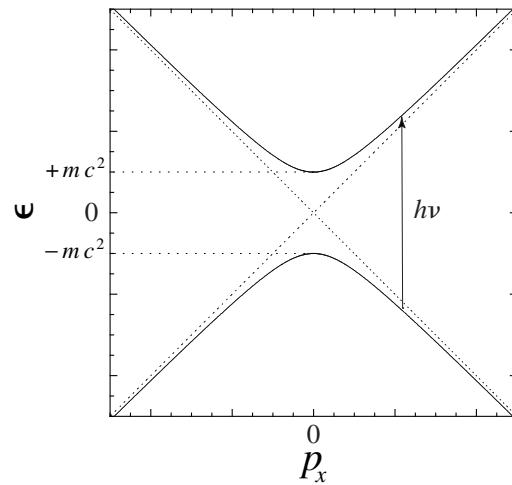


Fig. 19.1. Les deux branches de la relation de dispersion (19.1) pour les particules relativistes.

La relation (19.1) s'applique notamment aux électrons. Dans la théorie de la mer de Dirac, tous les états d'énergie négative sont occupés par des électrons,

comme les orbitales électroniques dans un atome ou un solide, car les électrons sont des fermions obéissant au principe d'exclusion de Pauli. Les électrons d'énergie négative sont supposés être inobservables. L'absorption d'un photon d'une énergie $h\nu > 2mc^2$ par cette mer de Dirac peut causer une transition amenant un électron depuis un état d'énergie négative ϵ_1 jusqu'à un état d'énergie positive ϵ_2 telle que $\epsilon_2 - \epsilon_1 = h\nu$. Le trou laissé vacant dans la mer de Dirac se comporte comme une particule de même masse que l'électron mais de charge opposée $+e$. Cet antiélectron - encore appelé positon - est un exemple d'antimatière. A cause de la conservation de l'énergie et de l'impulsion, la création d'une paire électron-positon par un photon nécessite la présence d'un noyau X:

$$\gamma + X \rightarrow e^+ + e^- + X \quad (19.2)$$

L'antimatière fut prédite implicitement lorsque Dirac proposa son équation quantique relativiste en janvier 1928. Mais il fallut attendre mai 1931 pour que l'idée correcte de positon soit formulée. En décembre 1931, Anderson effectue la première observation du positon. L'antiproton est découvert en 1955 et l'antineutron en 1956. Il s'agit d'une des découvertes les plus importantes de la physique du XXième siècle.

Ainsi, la création ou l'annihilation de paires particule-antiparticule est devenu un phénomène majeur et banal de la physique des hautes énergies. En mécanique quantique relativiste, le nombre des particules n'est donc plus conservé au cours des différents processus. Par exemple, si l'on voulait localiser une particule sur une distance plus courte que sa longueur d'onde de Compton, $\Delta x < \frac{\lambda_C}{100} = \frac{h}{100mc}$, l'incertitude sur son impulsion serait plus élevée que $\Delta p \geq \frac{100mc}{4\pi}$ d'après le principe d'incertitude de Heisenberg $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$, ce qui correspondrait à une énergie plus grande que celle de la masse de la particule. Par conséquent, on crée des paires particule-antiparticule si on essaie de localiser une particule dans la limite $\Delta x \rightarrow 0$.

On peut se demander ce qui est encore conservé dans le monde quantique relativiste. Les *lois de conservation absolues* qui sont toujours observées actuellement en laboratoire concernent les grandeurs suivantes:

énergie E
impulsion \mathbf{P}
moment cinétique \mathbf{J}
charge électrique Q
nombre de leptons L
nombre de baryons B

19.2 Leptons, hadrons et quarks

Depuis les années cinquante, tout un zoo de particules exotiques ont été produites, étudiées et cataloguées auprès des accélérateurs de particules. Ces particules se

répartissent en deux grandes catégories: les *leptons* (du mot grec signifiant léger) et les *hadrons* (du mot grec signifiant lourd).

Les *leptons* sont au nombre de 6 et ils regroupent l'électron e^- , le muon μ^- , le tauon τ^- et les trois neutrinos associés ν_e , ν_μ et ν_τ . Ces particules interagissent seulement par l'intermédiaire de la force électromagnétique et de la force nucléaire faible (sans parler de la force gravitationnelle qui est universelle et affecte toutes les particules). Les leptons sont supposés ponctuels et sans structure. Les leptons sont des fermions de spin $s = 1/2$ (voir table 19.1).

Table 19.1. Les particules fondamentales connues actuellement.

Fermions $s = 1/2$					
leptons			quarks		
Q	$-e$	0	$-\frac{e}{3}$	$+\frac{2e}{3}$	
L	$+1$	$+1$	0	0	
B	0	0	$+\frac{1}{3}$	$+\frac{1}{3}$	
électron e^- (0.511 MeV, stable)		neutrino ν_e (< 3 eV, stable?)		down d (3-9 MeV)	up u (1-5 MeV)
muon μ^- (105.7 MeV, $2.2 \cdot 10^{-6}$ s)		neutrino ν_μ (< 0.2 MeV, stable?)		étrange s (75-170 MeV)	charmé c (1.2-1.4 GeV)
tauon τ^- (1777 MeV, $3 \cdot 10^{-13}$ s)		neutrino ν_τ (< 18 MeV, stable?)		bottom b (4.0-4.4 GeV)	top t (169-179 GeV)
Bosons vecteurs $s = 1$					
Q	$-e$	0		$+e$	
interaction électromagnétique			photon γ (0 GeV, -)		
interaction nucléaire faible	W^- (80.4 GeV, $3 \cdot 10^{-25}$ s)	Z^0 (91.2 GeV, $3 \cdot 10^{-25}$ s)	W^+ (80.4 GeV, $3 \cdot 10^{-25}$ s)		
interaction interquark de couleur		8 gluons g (0 GeV, -)			

Les *hadrons* – qui regroupent le proton, le neutron et les pions – sont beaucoup plus nombreux. Les hadrons se subdivisent en *baryons* dont le proton et le neutron et les *mésons* dont les pions (voir table 19.2). Les baryons sont des fermions avec un nombre baryonique non-nul (le proton et le neutron ont un nombre baryonique égal à l’unité) tandis que les mésons sont des bosons avec un nombre baryonique nul.

Le nombre baryonique est conservé (de même que le nombre leptonique) dans toutes les réactions observées en laboratoire jusqu’à ce jour.

Table 19.2. Les principaux hadrons et leur structure au niveau des quarks.

Mésons $q\bar{q}$

particule	structure en quarks	masse en MeV	temps de vie en sec
$u, d \begin{cases} \pi^0 \\ \pi^+ \end{cases}$	$u\bar{u}, d\bar{d}$ $u\bar{d}$	135.0 139.6	$8 \cdot 10^{-17}$ $3 \cdot 10^{-8}$

$s \begin{cases} K^- \\ K_S^0 \\ K_L^0 \\ \eta \\ \eta' \end{cases}$	$s\bar{u}$ $s\bar{d}, \bar{s}d$ $\bar{s}\bar{d}, s\bar{d}$ $s\bar{s}, u\bar{u}, d\bar{d}$ $s\bar{s}, u\bar{u}, d\bar{d}$	493.7 497.7 497.7 547.3 957.8	10^{-8} 10^{-10} $5 \cdot 10^{-8}$ $5 \cdot 10^{-19}$ $3 \cdot 10^{-21}$
--	--	---	--

$c \begin{cases} D^0 \\ D^+ \\ D_s^+ \\ J/\psi \end{cases}$	$c\bar{u}$ $c\bar{d}$ $c\bar{s}$ $c\bar{c}$	1864.5 1869.3 1968.6 3096.9	$4 \cdot 10^{-13}$ 10^{-12} $5 \cdot 10^{-13}$ 10^{-20}
---	--	--------------------------------------	--

$b \begin{cases} B^- \\ \bar{B}^0 \\ \bar{B}_s^0 \\ B_c^- \\ \Upsilon \end{cases}$	$b\bar{u}$ $b\bar{d}$ $b\bar{s}$ $b\bar{c}$ $b\bar{b}$	5279.0 5279.4 5369.6 6400 9460.3	$2 \cdot 10^{-12}$ $2 \cdot 10^{-12}$ 10^{-12} $5 \cdot 10^{-13}$ 10^{-20}
--	--	--	--

Baryons	qqq
---------	-------

particule	structure en quarks	masse en MeV	temps de vie en sec
$u, d \left\{ \begin{array}{l} p^+ \\ n^0 \\ \Delta^{++} \\ \Delta^- \end{array} \right.$	duu	938.3	stable
	ddu	939.6	887
	uuu	1232	$5 \cdot 10^{-24}$
	ddd	1232	$5 \cdot 10^{-24}$
$s \left\{ \begin{array}{l} \Lambda^0 \\ \Sigma^+ \\ \Sigma^- \\ \Xi^0 \\ \Xi^- \\ \Omega^- \end{array} \right.$	sdu	1115.7	$3 \cdot 10^{-10}$
	suu	1189.4	10^{-10}
	sdd	1197.4	10^{-10}
	ssu	1314.8	$3 \cdot 10^{-10}$
	ssd	1321.3	$2 \cdot 10^{-10}$
	sss	1672.5	10^{-10}
$c \left\{ \begin{array}{l} \Lambda_c^+ \\ \Xi_c^+ \\ \Xi_c^0 \\ \Omega_c^0 \end{array} \right.$	cdu	2284.9	$2 \cdot 10^{-13}$
	csu	2466.3	$3 \cdot 10^{-13}$
	csd	2471.8	10^{-13}
	css	2704	$6 \cdot 10^{-14}$
$b \left\{ \Lambda_b^0 \right.$	bdu	5624	10^{-12}

Contrairement aux leptons, les hadrons sont des particules spatialement étendues d'un diamètre de l'ordre de 10^{-15} m et présentant une structure. Dans les années soixante et au tout début des années septante, on a découvert que les hadrons sont composés de quarks. Les baryons se composent de trois quarks, tandis que les mésons se composent d'un quark et d'un antiquark. Les quarks sont des baryons. Il existe 6 espèces différentes de quarks (voir table 19.1). Ces quarks ont des propriétés étranges, très différentes des propriétés habituelles des particules. La plus étonnante est que les quarks restent éternellement confinés dans les hadrons: un quark isolé n'a jamais été observé isolément en dépit d'efforts expérimentaux très importants et de beaucoup de faux espoirs. Les quarks ne se propagent donc pas librement dans le vide comme les hadrons eux-mêmes ou les leptons. Il n'existe aucun référentiel inertiel où un quark peut être mis au repos. On attribue cette particularité à l'existence d'une force appelée l'interaction de couleur entre les quarks. Les quarks seraient doués d'une charge de couleur qui est la source d'un champ de force comme la charge électrique est la source

du champ électromagnétique. La charge de couleur peut apparaître dans trois états différents que l'on désigne par les trois couleurs fondamentales dans une analogie facile qui est restée. Le champ de la force de couleur lui-même peut être porteur de la charge de couleur, ce qui a tendance à renforcer le champ lorsque l'on essaie de séparer deux quarks. Il se crée alors une paire quark-antiquark entre les deux quarks de départ, mais jamais on ne parvient à briser le lien dû à la force de couleur. Cette propriété assez mal comprise théoriquement est connue sous le nom de confinement des quarks. Expérimentalement, les quarks apparaissent alors sous la forme de gerbes hadroniques produites lorsqu'un quark à l'intérieur d'un hadron acquiert lors d'une collision une impulsion suffisante pour créer derrière lui une suite de paires quark-antiquark qui se matérialisent sous la forme d'une gerbe de mésons et de hadrons (voir fig. 19.2a).

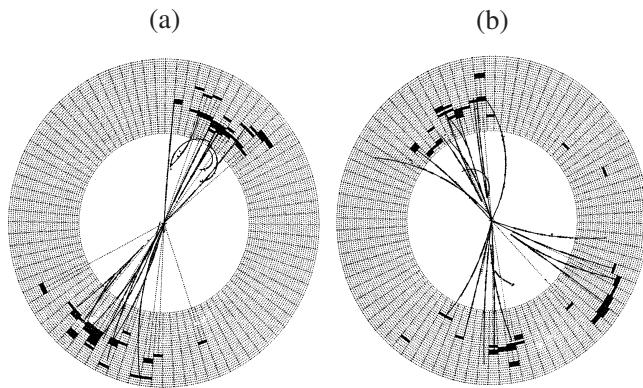


Fig. 19.2. (a) Événement $e^-e^+ \rightarrow q\bar{q}$ à deux gerbes hadroniques dont l'une est attribuée à un quark et l'autre à un antiquark \bar{q} partant dans la direction opposée. (b) Événement $e^-e^+ \rightarrow q\bar{q}g$ à trois gerbes hadroniques dont la troisième est attribuée à un gluon g . Ces gerbes ont été enregistrées dans le détecteur JADE de l'accélérateur PETRA de Hambourg au début des années quatre-vingt. [Tiré de R. Marshall, *Jets: the materialization of quarks and gluons*, Proc. Soc. Lond. A **404** (1986) 167-188].

Une autre propriété étonnante des quarks est leur charge électrique qui est une fraction $\frac{1}{3}$ de la charge électrique des particules extérieures. Les quarks interagissent par la force électromagnétique, par la force nucléaire faible et par la force de couleur (et aussi par la force gravitationnelle). La force nucléaire forte entre les nucléons mentionnée au chapitre 18 apparaît comme une force effective due à l'échange d'un pion qui est une paire quark-antiquark.

Une caractéristique importante des particules observées à haute énergie est leur temps de vie qui est de plus en plus court à mesure que leur masse augmente comme le montre la fig. 19.3. La raison en est que le nombre de possibilités de désintégrations en particules plus légères augmente avec la masse. Sur la fig. 19.3,

la ligne continue correspond à la limite d'observabilité des particules de temps de vie trop court. En effet, les particules instables sont observées comme des résonances qui apparaissent dans les spectres obtenus par balayage en énergie. La largeur Γ de ces résonances est inversément proportionnelle à leur temps de vie τ selon $\Gamma = \hbar/\tau$. Si la résonance est trop large parce que le temps de vie est trop court, elle disparaît dans le fond continu et elle devient inobservable.

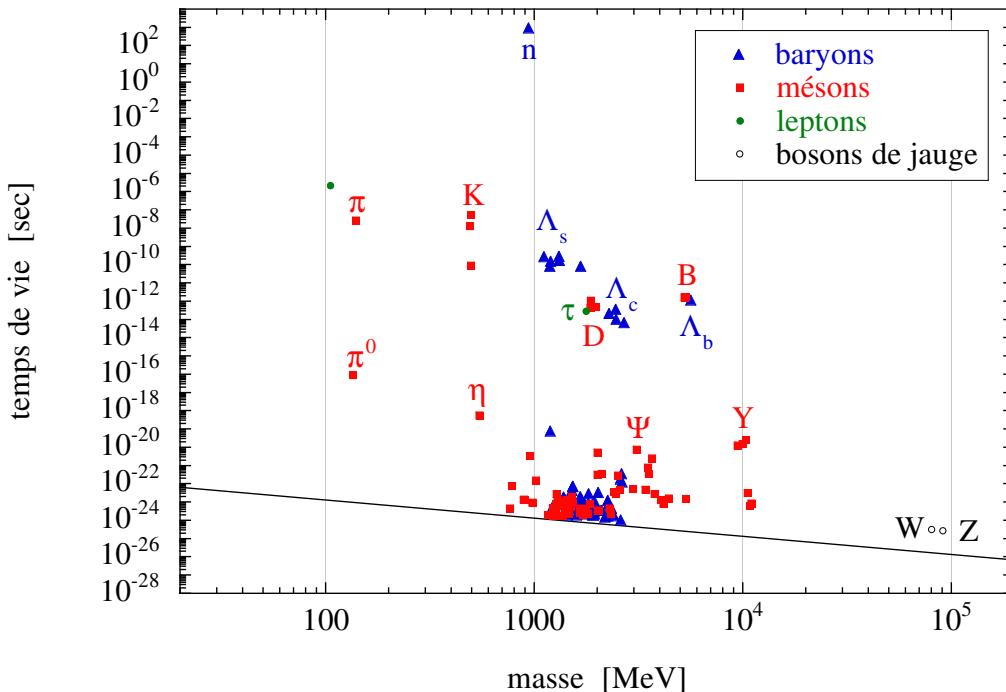


Fig. 19.3. Diagramme du temps de vie en fonction de la masse des particules élémentaires. Les points noirs sont les leptons, les carrés noirs les mésons, les triangles noirs les baryons et les cercles blancs les bosons vecteurs intermédiaires W^\pm et Z^0 . La ligne continue située en $\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = \frac{1}{2}mc^2$ constitue une limite effective d'inobservabilité des particules instables.

19.3 Les forces fondamentales

Il existe quatre forces fondamentales connues actuellement:

- La force électromagnétique est transmise par le photon qui est de masse et de charge électrique nulles. C'est le quantum du champ électromagnétique qui est un champ de jauge. Son spin est $s = 1$ et c'est un boson. Il intervient dans des diagrammes de Feynman comme celui de la fig. 19.4a.
- La force nucléaire faible est transmise par les trois bosons vecteurs intermédiaires W^\pm et Z^0 qui interviennent dans les réactions décrites aux

figures 19.4b et 19.4c. Ces particules sont également les quanta de champs de jauge et leur spin vaut $s = 1$ (voir table 19.1). Un schéma unificateur inventé par Glashow, Weinberg et Salam relie la force nucléaire faible à l'électromagnétisme. La masse des bosons vecteurs intermédiaires est de l'ordre de 100 masses du proton ce qui explique la petitesse et la relative lenteur des processus dus à l'interaction nucléaire faible. La force nucléaire faible viole la parité de sorte que notre monde est différent de celui que nous contemplons dans un miroir.

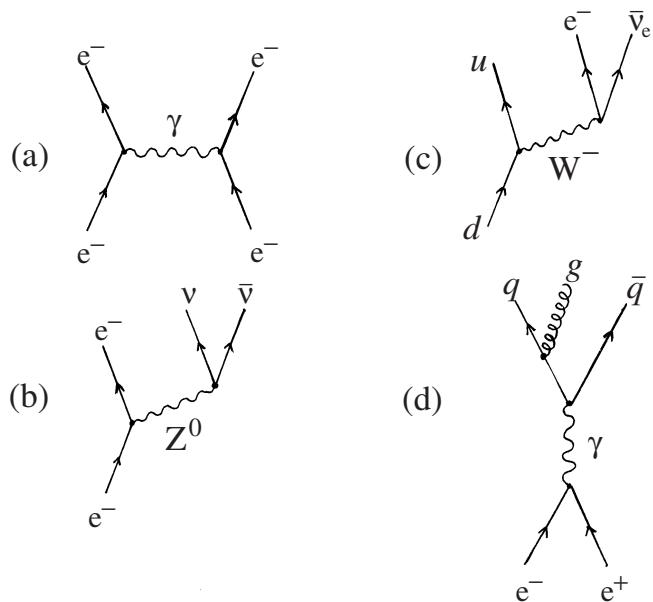


Fig. 19.4. Diagrammes de Feynman pour: (a) une interaction électromagnétique avec un photon γ et des électrons; (b) une interaction nucléaire faible avec le boson vecteur intermédiaire neutre Z^0 ; (c) une interaction nucléaire faible avec un boson vecteur intermédiaire chargé W^- ; (d) une interaction de la force de couleur correspondant à la figure 19.2b avec émission d'un gluon.

- (c) La force de couleur entre les quarks est transmise par huit bosons de spin $s = 1$ appelés gluons. Ces gluons sont responsables du confinement des quarks à grande distance et de la liberté asymptotique des quarks à courte distance. La force de couleur a en effet la particularité que sa "constante" de couplage (qui est proportionnelle au carré de la charge de couleur des quarks) varie avec l'énergie du processus en jeu comme le montre la fig. 19.5. A grande énergie, la charge de couleur diminue alors qu'elle augmente indéfiniment à basse énergie! C'est cette augmentation indéfinie à basse énergie qui "explique" le confinement des quarks. Les gluons ont été observés expérimentalement à l'accélérateur de Hambourg notamment sous la

forme d'une gerbe hadronique supplémentaire émise lors de la production de deux gerbes hadromiques dues à deux quarks. Ces gerbes de gluons peuvent être considérées comme les analogues pour la force de couleur des photons émis lors de la collision entre deux charges électriques (voir fig. 19.2b). La figure 19.4d montre un exemple de diagramme avec gluons.

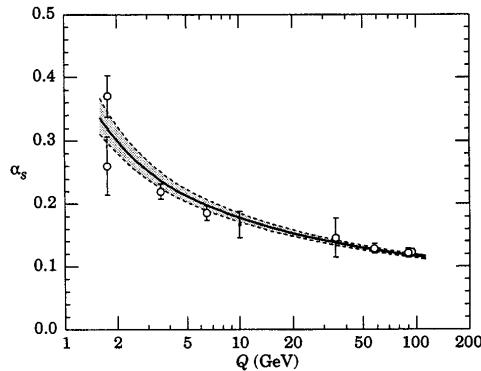


Fig. 19.5. La “constante” de couplage de la force interquark de couleur en fonction du transfert impulsional dans le processus où elle intervient [tiré de R.M. Barnett et al. (Particle Data Group), *Particle Physics Summary*, Rev. Mod. Phys. **68** (1996) 611-732].

- (d) La force gravitationnelle est universelle et affecte toutes les formes d'énergie et donc toutes les particules. La force de gravitation est remarquablement bien décrite par la théorie de la relativité générale d'Einstein comme un phénomène classique macroscopique de grande échelle. Aucun phénomène où le champ gravifique est quantifié n'a été observé jusqu'à ce jour.

Appendice A

CORRIGES DES EXERCICES

A.1 Exercices sur la constante de Planck

Analyse dimensionnelle

1.1. Les dimensions des constantes en question sont

$$[c] = \text{m s}^{-1}, \quad (\text{A.1})$$

$$[h] = \text{kg m}^2 \text{s}^{-1}, \quad (\text{A.2})$$

$$[G] = \text{kg}^{-1} \text{m}^3 \text{s}^{-2}. \quad (\text{A.3})$$

Par conséquent,

$$[c^\alpha h^\beta G^\gamma] = \text{kg}^{\beta-\gamma} \text{m}^{\alpha+2\beta+3\gamma} \text{s}^{-\alpha-\beta-2\gamma}. \quad (\text{A.4})$$

Le système linéaire

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 1 & 2 & 3 \\ -1 & -1 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix}, \quad (\text{A.5})$$

est inversible car le déterminant de la matrice est non nul. Les trois constantes fondamentales c , h et G forment donc un jeu de trois constantes qui sont dimensionnellement indépendantes dans le sens où leur combinaison permet de définir un temps, une longueur et une masse qui sont appelés les unités de Planck

$$\text{temps de Planck} = \left(\frac{hG}{c^5} \right)^{1/2} = 1.4 \cdot 10^{-43} \text{ sec}, \quad (\text{A.6})$$

$$\text{longueur de Planck} = \left(\frac{hG}{c^3} \right)^{1/2} = 4.1 \cdot 10^{-35} \text{ m}, \quad (\text{A.7})$$

$$\text{masse de Planck} = \left(\frac{hc}{G} \right)^{1/2} = 5.5 \cdot 10^{-8} \text{ kg}. \quad (\text{A.8})$$

1.2. Contrairement au jeu de constantes de l'ex. 1.1, nous avons ici

$$[e] = \text{kg}^{1/2} \text{ m}^{3/2} \text{ s}^{-1}, \quad (\text{A.9})$$

de sorte que

$$[c^\alpha h^\beta e^\gamma] = \text{kg}^{\beta+\gamma/2} \text{ m}^{\alpha+2\beta+3\gamma/2} \text{ s}^{-\alpha-\beta-\gamma}. \quad (\text{A.10})$$

Le système linéaire est ici

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1/2 \\ 1 & 2 & 3/2 \\ -1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix}, \quad (\text{A.11})$$

qui n'est pas inversible car le déterminant de la matrice est nul. les trois constantes fondamentales c, h et e ne permettent donc pas de définir un temps, une longueur et une masse.

- 1.3. Il faut que l'égalité dimensionnelle $[k_B T_{\text{Hawking}} M] = [c^\alpha h^\beta G^\gamma]$ soit satisfaite. Dans le membre de gauche, nous avons une énergie multipliée par une masse, c'est-à-dire que $\xi = 2$, $\eta = 2$ et $\zeta = -2$ dans le système linéaire (A.5). En résolvant ce système linéaire, on obtient

$$T_{\text{Hawking}} = A \frac{hc^3}{k_B G} \frac{1}{M}, \quad (\text{A.12})$$

où A est une constante numérique. Pour une masse solaire $M = M_\odot$, $T_{\text{Hawking}} \simeq 6 \cdot 10^{-8}$ K. [Remarque: $A = 1/(16\pi^2)$].

A.2 Exercices sur le photon et le rayonnement thermique

2.1. Quelques photons ...

- a. $\nu = 104.3$ MHz de sorte que $\lambda = c/\nu = 2.9$ m et $\epsilon = h\nu = 4.3 \cdot 10^{-7}$ eV.
- b. $\nu = 50$ Hz de sorte que $\lambda = c/\nu \simeq 6000$ km. Il apparaît en effet que le réseau électrique émet un rayonnement électromagnétique de cette longueur d'onde à l'échelle continentale. L'énergie d'un photon serait de $\epsilon = h\nu = 2 \cdot 10^{-13}$ eV.
- c. Le corps humain a une température d'environ $T \simeq 310$ K. L'énergie des photons de son rayonnement thermique est de l'ordre de $\epsilon \simeq k_B T$ où $k_B = 1.380 \cdot 10^{-23}$ J K⁻¹ est la constante de Boltzmann. L'énergie

de ces photons est donc $\epsilon \simeq 0.027$ eV. La fréquence et la longueur d'onde correspondantes sont

$$\nu = \frac{\epsilon}{h} = 6.5 \cdot 10^{12} \text{ Hz} \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = 46.4 \mu\text{m}, \quad (\text{A.13})$$

de sorte que ces photons appartiennent au domaine infrarouge comme on pouvait s'y attendre. Ce rayonnement peut se détecter avec des cellules photoélectriques ou des caméras infrarouges.

2.2. Le photon et l'effet photovoltaïque

Les énergies des photons sont données par $\epsilon = h\nu$. La vitesse du photoélectron est $v_e = \sqrt{(2/m_e)(h\nu - e\Phi)}$ où $W = e\Phi = 2$ eV et $v = c/\lambda_\gamma$ à partir de la longueur d'onde λ_γ du photon. La longueur d'onde de de Broglie est ensuite donnée par $\lambda_e = h/p_e = h/(m_e v_e)$.

λ_γ [Å]	$\epsilon = h\nu$ [eV]	v_e [m/s]	v_e/c	λ_e [Å]
3125.7	3.97	832 448	0.0028	8.74
3131.6	3.96	830 332	0.0028	8.76
3650.2	3.40	701 759	0.0023	10.37
3654.8	3.39	699 248	0.0023	10.40
4046.6	3.06	610 628	0.0020	11.91
4358.3	2.84	543 580	0.0018	13.38

Remarquez la petiteur de la longueur d'onde de de Broglie par rapport à celle de la lumière.

En agrandissant l'atome de mercure jusqu'à la taille d'une pomme, la longueur d'onde serait agrandie jusqu'à avoir 100 m qui est la taille d'un terrain de football!

Les photons du visible ont des énergies de l'ordre de l'électron-Volt, alors que les photons de la température ambiante sont de l'ordre du dixième ou du centième d'électron-Volt. Les autres photons dans les domaines des ondes radios ou des micro-ondes ont des énergies plus basses.

2.3. La distribution de Planck du rayonnement thermique

- a. D'après la loi de Planck, la distribution spectrale du nombre de photons est donnée par

$$\frac{dn}{d\nu} = \frac{1}{h\nu} \frac{du}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu/k_B T) - 1}. \quad (\text{A.14})$$

Le nombre moyen total de photons s'obtient donc comme

$$\begin{aligned} n &= \int_0^\infty \frac{dn}{d\nu} d\nu \\ &= \int_0^\infty \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} d\nu \\ &= 8\pi \left(\frac{k_B T}{hc}\right) \int_0^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx \\ &= 16\pi\zeta(3) \left(\frac{k_B T}{hc}\right)^3 = 60.42197 \left(\frac{k_B T}{hc}\right)^3, \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

où l'on a posé $x = h\nu/k_B T$ et où $\zeta(s) = \sum_{n=1}^\infty n^{-s}$ et $\zeta(3) = 1.2020569$.

Par ailleurs,

$$\int_0^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty x^2 \exp(-nx) dx = 2 \sum_{n=1}^\infty n^{-3}. \quad (\text{A.16})$$

- b. D'après le résultat ci-dessus, il y a $n = 5.5 \cdot 10^8$ photons par cm^3 à la température ambiante ($T = 300 \text{ K}$); et
 - c. 415 photons par cm^3 dans le cosmos à $T = 2.735 \text{ K}$.
- 2.4. En posant $x = h\nu/k_B T$, la distribution en fréquence de Planck est proportionnelle à la fonction

$$F(x) = \frac{x^3}{\exp(x) - 1}. \quad (\text{A.17})$$

Le maximum est donné par l'annulation de la dérivée

$$\frac{dF}{dx} = 0, \quad (\text{A.18})$$

d'où on déduit la condition

$$x = 3(1 - e^{-x}). \quad (\text{A.19})$$

La solution sera donc un peu plus petite que 3. En posant $x = 3 - \epsilon$, on obtient la condition

$$\epsilon = 3 \exp(\epsilon - 3), \quad (\text{A.20})$$

qui peut servir de récurrence

$$\epsilon_{n+1} = 3 \exp(\epsilon_n - 3), \quad (\text{A.21})$$

pour calculer

$$\epsilon = \lim_{n \rightarrow \infty} \epsilon_n = 0.178560628. \quad (\text{A.22})$$

Cette itération ne converge que lentement. Une convergence plus rapide est obtenue par la méthode de Newton-Raphson. Si on connaît une approximation x_n , la correction δx à apporter doit satisfaire $f(x_n + \delta x) \simeq f(x_n) + \delta x f'(x_n) = 0$ où $f(x) = x - 3 + 3e^{-x}$. On obtient l'itération

$$\epsilon_{n+1} = 3 \frac{1 - \epsilon_n}{\exp(3 - \epsilon_n) - 3}, \quad (\text{A.23})$$

qui converge beaucoup plus rapidement.

Finalement, la loi de déplacement du maximum de fréquence est

$$h\nu_{\max} = 2.821439372 k_B T. \quad (\text{A.24})$$

Le maximum de fréquence augmente donc avec la température comme on doit s'y attendre.

- 2.5. La fréquence du maximum de la distribution de fréquences du rayonnement cosmique est égale à $\nu_{\max} \simeq 540 \text{ m}^{-1} \times c$, soit une longueur d'onde de $\lambda_{\nu_{\max}} = 1.9 \text{ mm}$ située dans le domaine des micro-ondes. D'après la loi de déplacement obtenue dans l'ex. 2.4, la température du cosmos est égale à $T \simeq 2.75 \text{ K}$.

- 2.6. La distribution en longueur d'onde est donnée par

$$\frac{du}{d\lambda}(\lambda) = \left| \frac{d\nu}{d\lambda}(\lambda) \right| \frac{du}{d\nu}(c/\lambda), \quad (\text{A.25})$$

d'après la règle de changement de variable sous une intégrale. Comme la longueur d'onde est reliée à la fréquence par $\lambda = c/\nu$, nous avons

$$d\nu = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda. \quad (\text{A.26})$$

Par conséquent, la distribution spectrale devient:

$$\frac{du}{d\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc/\lambda k_B T) - 1}. \quad (\text{A.27})$$

Aux grandes et aux courtes longueurs d'onde, nous avons respectivement

$$\frac{du}{d\lambda} = \begin{cases} 8\pi k_B T \lambda^{-4} & (\lambda \gg hc/k_B T), \\ 8\pi hc \lambda^{-5} \exp(-hc/\lambda k_B T) & (\lambda \ll hc/k_B T). \end{cases} \quad (\text{A.28})$$

La formule de Rayleigh-Jeans, donnée à la première ligne, est classique parce que la constante de Planck y a disparu. Elle croît aux courtes longueurs d'onde, ce qui est à l'origine de la catastrophe ultraviolette car la densité totale d'énergie $u = \int_0^\infty (du/d\lambda)d\lambda$ divergerait si la formule de Rayleigh-Jeans s'appliquait dans la limite $\lambda \rightarrow 0$.

- 2.7. *La loi de déplacement de Wien.* En posant $y = \lambda k_B T / hc$, la distribution en longueur d'onde de Planck est proportionnelle à la fonction

$$G(y) = \frac{1}{y^5} \frac{1}{\exp(1/y) - 1}. \quad (\text{A.29})$$

Le maximum est donné par l'annulation de la dérivée

$$\frac{dG}{dy} = 0, \quad (\text{A.30})$$

d'où on déduit la condition

$$y^{-1} = 5[1 - \exp(-y^{-1})]. \quad (\text{A.31})$$

La solution sera donc un peu plus petite que 5. En posant $y^{-1} = 5 - \epsilon$, on obtient la condition

$$\epsilon = 5 \exp(\epsilon - 5), \quad (\text{A.32})$$

d'où la récurrence

$$\epsilon_{n+1} = 5 \exp(\epsilon_n - 5). \quad (\text{A.33})$$

qui converge vers

$$\epsilon = \lim_{n \rightarrow \infty} \epsilon_n = 0.034885768. \quad (\text{A.34})$$

Cette itération ne converge que lentement. Une convergence plus rapide est obtenue par la méthode de Newton-Raphson. Si on connaît une approximation z_n , la correction δz à apporter doit satisfaire $f(z_n + \delta z) \simeq f(z_n) + f'(z_n)\delta z = 0$ où $f(z) = z - 5 + 5e^{-z}$ avec $z = y^{-1}$. On obtient l'itération

$$\epsilon_{n+1} = 5 \frac{1 - \epsilon_n}{\exp(5 - \epsilon_n) - 5}, \quad (\text{A.35})$$

qui converge beaucoup plus rapidement.

Finalement, la loi de déplacement de Wien est donnée par

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{4.965114232 k_B T} \quad (\text{A.36})$$

La longueur d'onde du maximum diminue ici avec la température comme on doit s'y attendre. La fréquence correspondante est donnée par

$$h\nu_{\lambda_{\max}} = 4.965114232 k_B T. \quad (\text{A.37})$$

- 2.8. Le maximum de la distribution en longueur d'onde du Soleil est $\lambda_{\max} \simeq 5000$ Å. D'après la loi de déplacement de Wien obtenue ci-dessus, la température de la surface du Soleil est d'environ

$$T = 5800 \text{ K.} \quad (\text{A.38})$$

L'énergie d'un tel photon du visible est

$$\epsilon = h \nu_{\lambda_{\max}} = \frac{hc}{\lambda_{\max}} = 2.5 \text{ eV}. \quad (\text{A.39})$$

Ces photons du visible ont des énergies de l'ordre de l'électron-Volt, alors que les photons de la température ambiante sont de l'ordre du dixième d'électron-Volt.

- 2.9. Si la masse moyenne d'un atome du four est d'environ $15m_u$, les 10 kg du four contiennent environ $N_{\text{four}} \simeq 4 \times 10^{26}$ atomes. D'après la loi de Dulong-Petit, l'énergie est alors

$$E_{\text{four}} \simeq 3N_{\text{four}} k_B T_{\text{four}} \simeq 1.3 \times 10^7 \text{ J}, \quad (\text{A.40})$$

pour une température d'environ $T_{\text{four}} = 773$ K.

Le four a un volume utile de $V = 10^{-3} \text{ m}^3$ qui est rempli d'air. A la haute température $T = 1273$ K, son énergie est

$$E_{\text{gaz diatomique}} = \frac{7}{2} N_{\text{mol}} k_B T = \frac{7}{2} P V = 355 \text{ J}, \quad (\text{A.41})$$

d'après l'équation d'état des gaz parfaits.

L'énergie contenue dans le champ électromagnétique est donnée par

$$E_{\text{em}} = a T^4 V = 1.99 \times 10^{-6} \text{ J}, \quad (\text{A.42})$$

avec la constante

$$a = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15(hc)^3} = 7.565656 \times 10^{-16} \text{ J/m}^3 \text{ K}^4. \quad (\text{A.43})$$

Le flux d'énergie par la fenêtre d'aire $A = 1 \text{ cm}^2$ est donnée par la loi de Stefan-Boltzmann

$$\Phi = \sigma T^4 A = 15 \text{ W}, \quad (\text{A.44})$$

avec la constante de Stefan-Boltzmann

$$\sigma = \frac{c}{4} a = 5.6703 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4. \quad (\text{A.45})$$

On remarque que la puissance de rayonnement du four est appréciable alors que l'énergie électromagnétique apparaît négligeable surtout si on la compare aux énergies d'agitation thermique des particules matérielles. Cette différence entre l'énergie et la puissance a son origine dans la grandeur de la vitesse de la lumière qui permet à la puissance de rayonnement d'être grande pour une densité d'énergie faible.

Remarque: Pour un gaz polyatomique à haute température,

$$E_{\text{gaz}} = \left(\frac{3}{2} + \frac{r}{2} + \frac{v}{2} \right) N_{\text{mol}} k_{\text{B}} T, \quad (\text{A.46})$$

où r est le nombre de degrés de liberté de rotation et v de celui de vibration. Pour une molécule linéaire, $r = 2$ et $v = 3n_{\text{at/mol}} - 5$ où $n_{\text{at/mol}}$ est le nombre d'atomes dans la molécule. Pour une molécule non-linéaire, $r = 3$ et $v = 3n_{\text{at/mol}} - 6$. Dans les deux cas, on retrouve la loi de Dulong-Petit $E = 3N_{\text{at}} k_{\text{B}} T$ où $N_{\text{at}} = n_{\text{at/mol}} N_{\text{mol}}$ est le nombre de total d'atomes dans le système.

- 2.10. Pour une cavité unidimensionnelle de longueur unité, les modes propres de vibration qui vérifient les conditions aux bords de Dirichlet (annulation du champ aux bords) sont

$$\varphi(x, t) = \sin(2\pi\nu_m t + \alpha) \sin m\pi x, \quad (\text{A.47})$$

avec $\nu_m = cm/2$ pour $m = 1, 2, 3, \dots$ d'après (2.58) à (2.62). Par conséquent, les modes propres de fréquence inférieure à ν sont $m = 1, 2, 3, \dots, N$ avec $\nu = cN/2$. On en déduit que $N = 2\nu/c$.

De même, les modes propres d'une cavité bidimensionnelle de côté de longueur unité sont

$$\varphi(x, y, t) = \sin(2\pi\nu_{m_x m_y} t + \alpha) \sin m_x \pi x \sin m_y \pi y, \quad (\text{A.48})$$

avec

$$\nu_{m_x m_y} = \frac{c}{2} \sqrt{m_x^2 + m_y^2}, \quad (\text{A.49})$$

et $m_x, m_y = 1, 2, 3, \dots$. Les modes propres de fréquence inférieure à ν sont ceux tels que $\sqrt{m_x^2 + m_y^2} \leq 2\nu/c$. Dans le plan des entiers (m_x, m_y) , ces modes se trouvent dans un quart de cercle de rayon $2\nu/c$. Leur nombre est donc $\mathcal{N} = (1/4)\pi(2\nu/c)^2$.

Le cas tridimensionnel a été traité dans la sous-section 2.4.5.

En résumé, nous avons:

$$1D : \quad \mathcal{N} = 2 \left(\frac{\nu}{c} \right), \quad \frac{d\mathcal{N}}{d\nu} = \frac{2}{c}, \quad (\text{A.50})$$

$$2D : \quad \mathcal{N} = \pi \left(\frac{\nu}{c} \right)^2, \quad \frac{d\mathcal{N}}{d\nu} = 2\pi \frac{\nu}{c^2}, \quad (\text{A.51})$$

$$3D : \quad \mathcal{N} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\nu}{c} \right)^3, \quad \frac{d\mathcal{N}}{d\nu} = 4\pi \frac{\nu^2}{c^3}. \quad (\text{A.52})$$

- 2.11. a. L'énergie d'un photon est $\epsilon = h\nu$.
b. Comme la puissance du faisceau est l'énergie émise par unité de temps et que tous les photons de ce faisceau ont la même fréquence et donc la même énergie, le nombre de photons émis par unité de temps est le flux

$$\Phi = \frac{P}{h\nu}. \quad (\text{A.53})$$

- 2.12. a. Comme les photons ont tous la même fréquence ν leur énergie est

$$\epsilon = h\nu = cp, \quad (\text{A.54})$$

et leur impulsion est

$$p = \frac{h\nu}{c}. \quad (\text{A.55})$$

La force exercée par le faisceau sur l'écran noir est l'impulsion totale reçue par unité de temps sur l'écran. Si N dénote le nombre de photons, $\Phi = dN/dt$ est le flux de photons et $dP_{\text{tot}}/dN = p = \frac{h\nu}{c}$ est l'impulsion d'un photon. Comme les photons sont absorbés par l'écran noir, ils lui communiquent toute leur impulsion $p = \frac{h\nu}{c}$ de sorte que

$$F_a = \frac{dP_{\text{tot}}}{dt} = \frac{dN}{dt} \frac{dP_{\text{tot}}}{dN} = \Phi \frac{h\nu}{c}. \quad (\text{A.56})$$

b. Si on remplace l'écran noir par un miroir parfaitement réfléchissant, les photons sont réfléchis et leur impulsion après collision est $-p$ de sorte que chaque photon communique une impulsion de $2p = 2h\nu/c$ au miroir. Dans ce cas, la force est double de celle exercée sur l'écran noir

$$F_b = 2 \Phi \frac{h\nu}{c}. \quad (\text{A.57})$$

- 2.13. Avant l'émission du photon gamma, l'impulsion du noyau est nulle: $mv_i = 0$. Après l'émission, cette impulsion devient $+mv_f$ où la vitesse de recul v_f est l'inconnue. L'impulsion du photon gamma est $p = \frac{h}{\lambda}$. Par conservation de l'impulsion

$$0 = +mv_f + \frac{h}{\lambda}, \quad (\text{A.58})$$

et nous trouvons que

$$v_f = -\frac{h}{m\lambda} = -670 \text{ m/s} \quad (\text{A.59})$$

- 2.14. Comme la collision Compton entre le photon et l'électron est linéaire et qu'un photon ressort en sens opposé $\theta = \pi$, d'après l'éq. (2.133)

$$p'_e = \frac{h}{c}(\nu_0 + \nu), \quad (\text{A.60})$$

et d'après (2.136)

$$\frac{1}{h\nu} - \frac{1}{h\nu_0} = \frac{2}{mc^2}. \quad (\text{A.61})$$

où $mc^2 = 0.511 \text{ MeV}$ est l'énergie au repos de l'électron.

a. L'énergie du photon sortant est

$$h\nu = \frac{h\nu_0}{1 + 2 \frac{h\nu_0}{mc^2}} = 0.249 \text{ MeV}, \quad (\text{A.62})$$

et donc

$$\nu = 6.02 \cdot 10^{19} \text{ Hz}, \quad (\text{A.63})$$

$$\lambda = 4.98 \cdot 10^{-12} \text{ m}. \quad (\text{A.64})$$

b. D'après (A.60), l'impulsion de l'électron est alors

$$p'_e = \frac{h\nu_0 + h\nu}{c} = 5.48 \cdot 10^{-21} \text{ kg m/s}, \quad (\text{A.65})$$

sa longueur d'onde de de Broglie est

$$\lambda'_e = \frac{h}{p'_e} = 1.21 \cdot 10^{-13} \text{ m}, \quad (\text{A.66})$$

et son énergie relativiste

$$E'_e = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p'^2_e} = 10.3 \text{ MeV} = 1.64 \cdot 10^{-12} \text{ J}. \quad (\text{A.67})$$

- 2.15. *Relation entre radiances et densités d'énergie.*

D'après (2.41), $\mathbf{S}_k = cu_k \mathbf{n}_k$ pour une onde électromagnétique plane de vecteur d'onde \mathbf{k} . On suppose que cet élément d'aire est perpendiculaire à l'axe z : $\Delta \mathbf{A} = (0, 0, \Delta A)$. On introduit des coordonnées polaires dans lesquelles le vecteur unité donnant la direction de propagation s'exprime comme $\mathbf{n}_k = (\cos \phi \sin \theta, \sin \phi \sin \theta, \cos \theta)$. Le flux d'énergie de cette onde électromagnétique traversant un élément d'aire $\Delta \mathbf{A}$ est égal à $\Phi_k = \mathbf{S}_k \cdot \Delta \mathbf{A} = cu_\nu \cos \theta \Delta A$ où $\nu = ck/2\pi$ est la fréquence de l'onde. A l'équilibre, le rayonnement thermique est uniforme et isotrope de sorte que le vecteur d'onde \mathbf{k} des photons est distribué sur une sphère. Pour obtenir le flux d'énergie de tous les photons de fréquence $\nu = ck/2\pi$, il faut donc

intégrer le flux sur une distribution uniforme de \mathbf{k} sur une hémisphère avec $0 < \theta < \pi/2$ et $0 < \phi < 2\pi$:

$$\begin{aligned}
 \Phi_\nu &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta \Phi_{\mathbf{k}} \\
 &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta c u_\nu \cos \theta \Delta A \\
 &= c u_\nu \Delta A \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} d\theta \sin 2\theta \\
 &= \frac{c}{4} u_\nu \Delta A.
 \end{aligned} \tag{A.68}$$

La radiance par unité de fréquence est donc

$$\frac{dR}{d\nu} = \frac{\Phi_\nu}{\Delta A} = \frac{c}{4} \frac{du}{d\nu}, \quad (\text{A.69})$$

et la radiance totale

$$R = \int_0^\infty \frac{dR}{d\nu} d\nu = \frac{c}{4} u. \quad (\text{A.70})$$

- 2.16. Supposons d'abord que les parois sont formées de miroirs. Si un photon d'impulsion p formant un angle θ avec la perpendiculaire au miroir se réfléchit, il transfère au miroir une impulsion

$$\Delta P = 2 p \cos \theta. \quad (\text{A.71})$$

Dans une cavité à l'équilibre, il en sera toujours de même car tout élément d'aire absorbe et émet le même rayonnement. L'hypothèse du miroir n'est donc pas nécessaire pour un gaz de photons à l'équilibre.

La force exercée par le gaz sur la paroi est l'impulsion totale par unité de temps. Il faut donc calculer le nombre de photons incidents sur la paroi dans la direction θ et par unité de temps. Le nombre moyen de photons de fréquence ν par unité de volume est $dn/d\nu = (1/h\nu)(du/d\nu)$ d'après l'ex. 2.3. Le nombre de ces photons qui atteignent l'élément d'aire ΔA par unité de temps avec une impulsion dans les directions $(\phi, \phi + d\phi)$ et $(\theta, \theta + d\theta)$ est donné par

$$c \frac{1}{h\nu} \frac{du}{d\nu} \mathbf{n} \cdot \Delta \mathbf{A} \frac{\sin \theta d\theta d\phi}{4\pi}. \quad (\text{A.72})$$

La force exercée par ces photons sur l'élément d'aire ΔA est donnée par le transfert d'impulsion par unité de temps engendré par ces photons qui est donc

$$2p \cos \theta \frac{1}{h\nu} \frac{du}{d\nu} \mathbf{n} \cdot \Delta \mathbf{A} \frac{\sin \theta d\theta d\phi}{4\pi} = 2 \frac{du}{d\nu} (\cos \theta)^2 \frac{\sin \theta d\theta d\phi}{4\pi} \Delta A, \quad (\text{A.73})$$

où l'on a utilisé la relation de dispersion des photons $\epsilon = h\nu = cp$.

La pression du gaz est la force par unité d'aire précédente intégrée sur les angles $0 < \theta < \pi/2$ et $0 < \phi < 2\pi$ qui détermine l'impulsion des photons et de la fréquence ν des photons:

$$P = 2 \int_0^\infty d\nu \frac{du}{d\nu} \int \int (\cos \theta)^2 \frac{\sin \theta d\theta d\phi}{4\pi}. \quad (\text{A.74})$$

On obtient

$$P = \frac{u}{3}, \quad (\text{A.75})$$

où $u = aT^4$. L'équation d'état du gaz de photons est donc

$$P = \frac{a}{3} T^4. \quad (\text{A.76})$$

- 2.17. L'émissivité du filament de tungstène d'une lampe est le rapport entre la densité spectrale de la lampe et la densité spectrale du corps noir. Sur la fig. 2.8, on observe qu'elle varie entre 0.25 et 0.5 selon la longueur d'onde. Une première conclusion est que la lampe est loin d'être à l'équilibre thermodynamique et est donc un corps gris. De plus, la constance de l'émissivité vis-à-vis de la longueur d'onde qui est souvent supposée ne l'est pas dans ce cas-ci. Une autre conclusion est que le rayonnement de la lampe à un rendement inférieur à celui du corps noir à cette température équivalente.

- 2.18. a. L'énergie dans le mode propre d'indice m est

$$U_m = \int_0^L u dx = \frac{L\rho}{2} \omega_m^2 (A_m^2 + B_m^2), \quad (\text{A.77})$$

si $A_n = B_n = 0$ pour $m \neq n$.

b. La condition initiale est

$$\varphi_0(x) = \begin{cases} hx/x_0 & (0 < x < x_0), \\ h(L-x)/(L-x_0) & (x_0 < x < L), \end{cases} \quad (\text{A.78})$$

$$\dot{\varphi}_0(x) = 0. \quad (\text{A.79})$$

En conséquence,

$$A_m = \frac{2hL^2}{x_0(L-x_0)} \frac{1}{(\pi m)^2} \sin \frac{m\pi x_0}{L}, \quad (\text{A.80})$$

$$B_m = 0, \quad (\text{A.81})$$

et

$$U_m = 2 \rho L \left(\frac{hc}{L-x_0} \right)^2 \left[\frac{\sin(m\pi x_0/L)}{(m\pi x_0/L)} \right]^2. \quad (\text{A.82})$$

- 2.19. Le nombre de modes de vibration par unité de fréquence dans le champ électromagnétique est donné par

$$\frac{d\mathcal{N}}{d\nu} = 4\pi\nu^2 \left(\frac{1}{c^3} + \frac{1}{c^3} \right), \quad (\text{A.83})$$

où chacun des termes correspond à une des deux ondes électromagnétiques transverses.

Pour les ondes acoustiques, il y a trois ondes de vitesses respectives (v_l, v_t, v_t) . Par conséquence, on aura ici

$$\frac{d\mathcal{N}}{d\nu} = 4\pi\nu^2 \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} + \frac{1}{v_t^3} \right). \quad (\text{A.84})$$

La distribution spectrale d'énergie des ondes acoustiques est donc

$$\frac{du}{d\nu} = \frac{d\mathcal{N}}{d\nu} \frac{du}{d\mathcal{N}} = 4\pi\nu^2 \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \frac{h\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1}. \quad (\text{A.85})$$

- 2.20. *Dériver la loi de Debye.* La densité totale d'énergie est donc ici

$$u = \frac{4\pi^5 (k_B T)^4}{15h^3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right), \quad (\text{A.86})$$

tandis que la capacité calorifique du solide à basses températures est

$$C_v = \frac{du}{dT} = \frac{16\pi^5 k_B^4}{15h^3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) T^3. \quad (\text{A.87})$$

qui croît comme T^3 près de $T = 0$.

- 2.21. Le rapport des densité d'énergie est

$$\frac{u_{\text{son}}}{u_{\text{em}}} = \frac{c^3}{2v_l^3} + \frac{c^3}{v_t^3} \simeq \frac{3}{2} \left(\frac{c}{v} \right)^3 \simeq 3 \cdot 10^{14}, \quad (\text{A.88})$$

où l'on a supposé $v_l \simeq v_t = v \simeq 5000$ m/s. A haute température, l'énergie du solide augmente comme T d'après la loi de Dulong-Petit alors que celle de la lumière augmente comme T^4 . A très haute température, le solide devient un gaz de particules relativistes qui obéit à d'autres relations.

A.3 Exercices sur l'électron et les autres particules massives

3.1. Les ondes matérielles de de Broglie

- a. A des vitesses relativistes, l'impulsion d'une particule est reliée à l'énergie par $p = \sqrt{\epsilon^2 - m^2 c^4}/c$. D'après la relation de de Broglie $\lambda = h/p$, la longueur d'onde est donc donnée en fonction de l'énergie par

$$\lambda = \frac{hc}{\sqrt{\epsilon^2 - m^2 c^4}}. \quad (\text{A.89})$$

Comme l'énergie cinétique est définie par $K = \epsilon - mc^2$, on obtient

$$\lambda = \frac{hc}{\sqrt{K(2mc^2 + K)}}. \quad (\text{A.90})$$

Dans l'approximation non-relativiste, l'énergie cinétique est reliée à l'impulsion par $K = p^2/2m$ de sorte que

$$\lambda \simeq \frac{h}{\sqrt{2mK}}, \quad K \ll mc^2 \quad (\text{limite non-relativiste}). \quad (\text{A.91})$$

Dans l'approximation ultra-relativiste, on trouve

$$\lambda = \frac{hc}{K} - \frac{hmc^3}{K^2} + \mathcal{O}\left(\frac{m^2}{K^3}\right), \quad mc^2 \ll K \quad (\text{limite ultra-relativiste}). \quad (\text{A.92})$$

On introduit les grandeurs sans dimension suivantes:

$$x = \frac{mc^2}{K} \quad \text{et} \quad y = \frac{K\lambda}{hc}. \quad (\text{A.93})$$

En termes de ces variables, la courbe en question est

$$y = \frac{1}{\sqrt{2x + 1}}, \quad (\text{A.94})$$

qui présente les approximations suivantes:

$$y \simeq (2x)^{-1/2} - \frac{1}{2}(2x)^{-3/2} + \mathcal{O}(x^{-5/2}) \quad (\text{limite non-relativiste}) \quad (\text{A.95})$$

$$y \simeq 1 - x + \mathcal{O}(x^2) \quad (\text{limite ultra-relativiste}). \quad (\text{A.96})$$

On remarque que les courbes relativiste et non-relativiste tendent vers zéro dans la limite des grandes masses (voir fig. A.1). Les courbes relativiste et ultra-relativiste tendent vers la même constante en $x = 0$ dans le domaine des petites masses. La limite $m \rightarrow 0$ doit être considérée pour les particules de masse nulle comme le photon.

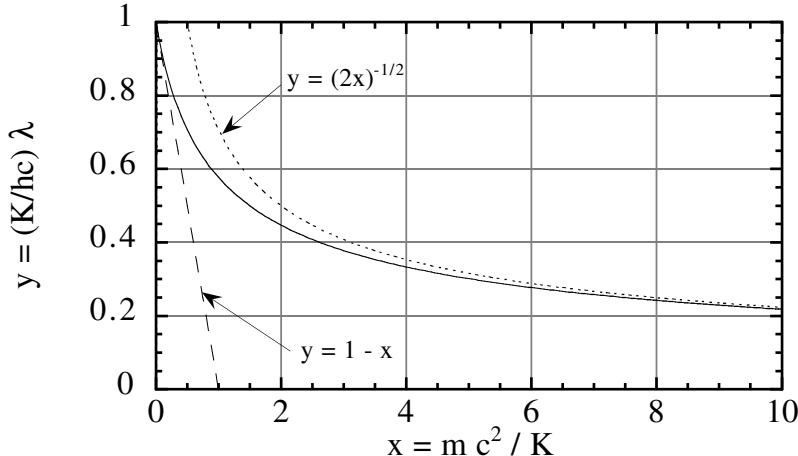


Fig. A.1. Longueur d'onde de de Broglie λ en unité de K/hc en fonction de la masse m en unité K/c^2 . Ligne en pointillés: approximation non-relativiste. Ligne en tirets: approximation ultra-relativiste.

b.1. La longueur d'onde de Compton de l'électron est

$$\lambda_C = \frac{h}{m_e c} = 2.426 \cdot 10^{-12} \text{ m}, \quad (\text{A.97})$$

et son énergie cinétique est définie par $K = \epsilon - mc^2$, de sorte que

$$\lambda = \frac{\lambda_C}{\sqrt{(1 + K/mc^2)^2 - 1}}. \quad (\text{A.98})$$

On obtient donc:

K [eV]	λ [Å]	λ [m]
1	12.3	$1.23 \cdot 10^{-9}$
100	1.23	$1.23 \cdot 10^{-10}$
10^6	$8.72 \cdot 10^{-3}$	$8.72 \cdot 10^{-13}$
10^9	$1.24 \cdot 10^{-5}$	$1.24 \cdot 10^{-15}$

Les deux premières énergies sont non-relativistes. Les deux suivantes sont relativistes. La troisième est dans le régime de transition où la longueur d'onde est de l'ordre de la longueur d'onde de Compton. La dernière est dans le régime ultra-relativiste où l'électron a une énergie proche de l'énergie de repos du proton. La longueur d'onde de de Broglie est alors de l'ordre du rayon du proton de sorte que cette énergie convient pour sonder la structure du proton dans les grands accélérateurs.

- b.2. A la température ambiante, la vitesse d'une particule non-relativiste et sa longueur d'onde de de Broglie sont données par

$$v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}, \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}}. \quad (\text{A.99})$$

Pour les différentes particules, nous avons donc:

particule	m [kg]	v [m/s]	λ [Å]
électron	$9.1 \cdot 10^{-31}$	$1.2 \cdot 10^5$	62
hydrogène	$1.67 \cdot 10^{-27}$	$2.7 \cdot 10^3$	1.5
deutérium	$3.3 \cdot 10^{-27}$	$1.9 \cdot 10^3$	1.0
oxygène	$2.7 \cdot 10^{-26}$	$6.8 \cdot 10^2$	0.36
grain de poussière	10^{-15}	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$

Comme le libre parcours moyen d'un atome dans un liquide à la température ambiante est de quelques Å, on remarque que seul l'électron a une longueur d'onde supérieure au libre parcours moyen. C'est donc la seule particule qui *doit* être traitée quantiquement. En effet, les effets quantiques de l'électron déterminent les liens chimiques entre les atomes, notamment dans les molécules biologiques comme les protéines, les ADN, les ARN,... Le mouvement des atomes de ces molécules peut donc se traiter classiquement (en n'oubliant pas que le potentiel d'interaction entre les noyaux est déterminé quantiquement par les électrons et les liens chimiques).

Il faut néanmoins remarquer que la longueur d'onde de l'hydrogène est proche du libre parcours moyen de sorte que les atomes d'hydrogène peuvent présenter de petits effets quantiques comme par exemple dans la dynamique des liens hydrogènes dans l'ADN.

- b.3. La vitesse de la balle de tennis est $v = 41.7$ m/s et sa longueur d'onde de de Broglie est $\lambda = 2.1 \cdot 10^{-34}$ m. De telles longueurs d'onde n'ont jamais pu être mesurées par une technique expérimentale comme la diffraction.

3.2. Le modèle de Bohr

- a. Dans le modèle de Bohr, les orbites sont supposées circulaires de rayon r_n , d'impulsion p_n , de vitesse v_n , de vitesse angulaire ω_n , d'énergie E_n .

Nous avons:

$$r_n = \left(\frac{4\pi\varepsilon_0}{Ze^2} \right) \frac{(n\hbar)^2}{m_e} = \frac{n^2}{Z\alpha} \frac{\hbar}{m_e c}, \quad (\text{A.100})$$

$$p_n = \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) \frac{m_e}{n\hbar} = \frac{Z\alpha}{n} m_e c, \quad (\text{A.101})$$

$$v_n = \frac{p_n}{m_e} = \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) \frac{1}{n\hbar} = \frac{Z\alpha}{n} c, \quad (\text{A.102})$$

$$\omega_n = \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{(n\hbar)^3} = \frac{Z^2\alpha^2}{n^3} \frac{m_e c^2}{\hbar}, \quad (\text{A.103})$$

$$E_n = -\frac{1}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{(n\hbar)^2} = -\frac{1}{2} \frac{Z^2\alpha^2}{n^2} m_e c^2. \quad (\text{A.104})$$

La fréquence du photon émis ou absorbé lors d'une transition discret-discret est donnée par

$$\nu = \frac{E_{n'} - E_n}{h}. \quad (\text{A.105})$$

D'après éq. (A.104), on obtient la formule de Rydberg

$$\nu = c R_\infty Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right), \quad (\text{A.106})$$

avec $n' > n$ et la constante de Rydberg

$$R_\infty = \frac{1}{2} \frac{m_e c}{h} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} \right)^2 = \frac{\alpha^2}{2\lambda_C}, \quad (\text{A.107})$$

où

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} = \frac{1}{137.0359895}, \quad (\text{A.108})$$

est la *constante de structure fine* et λ_C est la longueur d'onde de Compton (A.97) de l'électron. Nous avons

$$R_\infty = 109\,737.32 \text{ cm}^{-1}, \quad (\text{A.109})$$

$$cR_\infty = 3.289\,841\,95\,10^{15} \text{ Hz}, \quad (\text{A.110})$$

$$\frac{hc}{e} R_\infty = 13.605\,698 \text{ eV}. \quad (\text{A.111})$$

L'indice ∞ rappelle que l'on suppose que la masse du noyau est infinie par rapport à celle de l'électron.

b.1. Série de Lyman:

$$n = 1 \rightarrow n' = \infty: \lambda = 912 \text{ \AA} \text{ (UV)};$$

$$n = 1 \rightarrow n' = 2: \lambda = 1216 \text{ \AA} \text{ (UV)};$$

b.2. Série de Balmer:

$$n = 2 \rightarrow n' = \infty: \lambda = 3647 \text{ \AA} \text{ (UV proche);}$$

$$n = 2 \rightarrow n' = 3: \lambda = 6563 \text{ \AA} \text{ (visible);}$$

b.3. Série de Ritz-Paschen:

$$n = 3 \rightarrow n' = \infty: \lambda = 8206 \text{ \AA} \text{ (IR);}$$

$$n = 3 \rightarrow n' = 4: \lambda = 18756 \text{ \AA} \text{ (IR).}$$

Le spectre en longueur d'onde est représenté sur la fig. A.2. On remarquera que la raie à $\lambda = 18756 \text{ \AA}$ de la série de Ritz-Paschen se trouve au milieu de la série suivante.

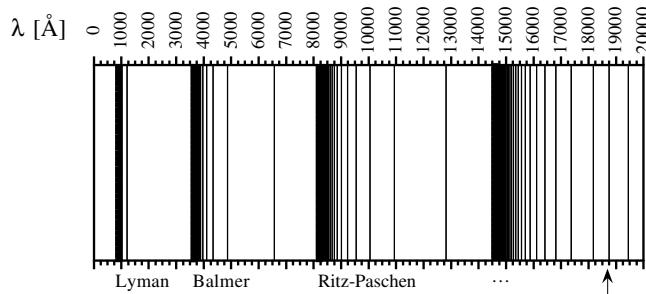


Fig. A.2. Spectre en longueur d'onde de l'hydrogène. La flèche indique une raie de la série de Ritz-Paschen qui apparaît en intrusion dans la série suivante.

c. *Loi de Moseley entre la fréquence des rayons X et le nombre atomique Z*

Les transitions vers les couches K et L sont dans le domaine des rayons X pour les atomes lourds $Z \gg 1$. On ajuste des droites

$$Z = Z_e + a \sqrt{\nu}, \quad (\text{A.112})$$

sur les points extrêmes des courbes sur la figure de Moseley pour obtenir:

Raie K_α : $Z_e \simeq 1$ et $a \simeq 2 \cdot 10^{-8}$;

Raie K_β : $Z_e \simeq 1$ et $a \simeq 1.88 \cdot 10^{-8}$;

Raie L_α : $Z_e \simeq 7.7$ et $a \simeq 4.67 \cdot 10^{-8}$.

En inversant l'éq. (A.112), la fréquence est donnée par

$$\nu \simeq \frac{(Z - Z_e)^2}{a^2}. \quad (\text{A.113})$$

On retrouve la dépendance quadratique en le nombre atomique comme dans le modèle de Bohr. La comparaison avec la formule de Rydberg

(A.106) et l'hypothèse d'écrantage suggèrent d'interpréter la constante a comme

$$\frac{1}{a^2} = c R_\infty \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = 3.289 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right). \quad (\text{A.114})$$

Les raies K (resp. L) sont dues à des transitions depuis une couche supérieure n' vers la couche $n = 1$ (resp. $n = 2$). La connaissance de a , cR_∞ , et n permet donc d'obtenir n' d'après

$$n' = \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{cR_\infty a^2} \right)^{-1/2}. \quad (\text{A.115})$$

Le calcul donne sans ambiguïté:

Raie K _{α} : $n' \simeq 2 \rightarrow n = 1$;

Raie K _{β} : $n' \simeq 3 \rightarrow n = 1$;

Raie L _{α} : $n' \simeq 3 \rightarrow n = 2$.

En résumé, la loi de Moseley s'écrit:

$$\nu = c R_\infty [Z - Z_e(n, n')]^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \sim (Z - Z_e)^2, \quad (\text{A.116})$$

où la charge d'écrantage Z_e a une dépendance en n et une faible dépendance en n' . La dépendance quadratique de la fréquence des rayons X en le nombre atomique Z fournit donc un moyen pour déterminer la composition chimique d'un échantillon par observation du spectre X sous bombardement électronique.

- d. On utilise l'éq. (A.104) avec $Z = 1$ pour une atome hydrogénoid. En effet, l'électron de valence se trouve à grande distance du noyau de sorte qu'il voit un ion avec une seule charge élémentaire positive. On a

$$r_n = a_0 n^2 \quad (\text{A.117})$$

avec le rayon de Bohr $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ de sorte que la taille d'un tel atome de Rydberg est gigantesque:

$$r_{100} = 5290 \text{ \AA} = 0.529 \text{ \mu m}. \quad (\text{A.118})$$

La période de rotation est donnée par

$$T_n = \frac{2\pi}{\omega_n} = 0.152 n^3 \text{ fs}. \quad (\text{A.119})$$

où la femtoseconde est définie par: $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$. Par conséquent, $T_{100} = 1.52 \cdot 10^{-10} \text{ s}$.

Pour une transition $n \rightarrow n + 1$, la formule de Rydberg donne

$$\lambda^{-1} = \frac{\nu}{c} \simeq \frac{2 R_\infty}{n^3}. \quad (\text{A.120})$$

Lorsque $n = 100$, la longueur d'onde est $\lambda = 0.046$ m, ce qui est dans le domaine des micro-ondes. La fréquence correspondante est justement donnée par la fréquence de rotation: $\nu = \omega_n/2\pi = 1/T_n = 6.6 \cdot 10^9$ Hz.

- e. Il suffit de remplacer $Ze^2/(4\pi\varepsilon_0)$ par $GM_T M_S$ et m_e par M_T dans les formules du modèle de Bohr pour obtenir

$$n = \frac{M_T}{\hbar} \sqrt{GM_S r_n} \simeq 2.5 \cdot 10^{74}, \quad (\text{A.121})$$

$$E_n = - \frac{M_T}{2} \left(\frac{GM_S M_T}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2}, \quad (\text{A.122})$$

et

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n \simeq M_T \left(\frac{GM_S M_T}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{n^3} = 2.1 \cdot 10^{-41} \text{ J}. \quad (\text{A.123})$$

A.4 Exercices sur l'équation de Schrödinger

- 4.1. Pour une particule de masse m , un paquet d'onde qui est initialement donné par une fonction gaussienne centrée en $\langle x \rangle_0 = x_0$ de vitesse initiale $\langle v \rangle_0 = v_0$ et de largeur $\Delta x_0 = 1$ mm a une position moyenne et une largeur qui sont égales à

$$\langle x \rangle_t = x_0 + v_0 t, \quad (\text{A.124})$$

$$\Delta x_t = \sqrt{\Delta x_0^2 + \left(\frac{\hbar t}{2m\Delta x_0} \right)^2}, \quad (\text{A.125})$$

au temps t . D'après la relation d'incertitude de Heisenberg pour le paquet d'onde gaussien initial, $\Delta x_0 \Delta p_0 = \hbar/2$, l'écart-type sur la vitesse est

$$\Delta v_0 = \frac{\hbar}{2m\Delta x_0} = 0.06 \text{ m/s}. \quad (\text{A.126})$$

La vitesse initiale se calcule selon

$$E = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle_0 = \frac{1}{2} m \left(\langle v \rangle_0^2 + \Delta v_0^2 \right). \quad (\text{A.127})$$

Comme l'écart type sur la vitesse est très petit, la vitesse est donnée par

$$v_0 = \langle v \rangle_0 \simeq \sqrt{2E/m} = 2.19 \cdot 10^6 \text{ m/s}. \quad (\text{A.128})$$

Le temps écoulé pour un déplacement sur une longueur L est

$$t = \frac{\langle x \rangle_t - \langle x \rangle_0}{v_0} = \frac{L}{v_0}, \quad (\text{A.129})$$

qui prend les valeurs $t = 4.6 \cdot 10^{-7}$ s pour $L = 1$ m et $t = 4.6 \cdot 10^{-4}$ s pour $L = 10^3$ m. L'écart type sur la position au temps t est alors

$$\Delta x_t = \sqrt{\Delta x_0^2 + (\Delta v_0 t)^2} = \Delta x_0 \sqrt{1 + (L \Delta v_0 / v_0 \Delta x_0)^2}, \quad (\text{A.130})$$

c'est-à-dire

$$\Delta x_t = \Delta x_0 (1 + 3.5 \cdot 10^{-10}) \quad (L = 1 \text{ m}), \quad (\text{A.131})$$

et

$$\Delta x_t = \Delta x_0 (1 + 3.5 \cdot 10^{-4}) \quad (L = 10^3 \text{ m}). \quad (\text{A.132})$$

On constate que l'étalement est négligeable dans ces conditions macroscopiques.

4.2. Si on pose $\psi = A \exp(i\phi)$, le gradient de la fonction d'onde est

$$\nabla \psi = e^{i\phi} (\nabla A + iA\nabla\phi), \quad (\text{A.133})$$

de sorte que le courant de probabilité s'écrit

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad (\text{A.134})$$

$$= \frac{\hbar}{2mi} [A(\nabla A + iA\nabla\phi) - A(\nabla A - iA\nabla\phi)] \quad (\text{A.135})$$

$$= \frac{\hbar}{m} A^2 \nabla\phi \quad (\text{A.136})$$

$$= \frac{\hbar}{m} |\psi|^2 \nabla\phi = 0. \quad (\text{A.137})$$

Si on exige que le courant s'annule en tout point de l'espace, on a deux possibilités: soit $A = 0$ mais alors la fonction d'onde est identiquement nulle et sa norme est nulle de sorte qu'il n'y a plus de particule dans l'espace; soit $\nabla\phi = 0$ de sorte que la phase est constante dans tout l'espace. Le courant de probabilité est donc nul partout si la fonction d'onde est réelle à une phase constante près

$$\psi(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r}) e^{i\phi_0}. \quad (\text{A.138})$$

Remarque: Comme le courant de probabilité est égal à la densité de probabilité multipliée par la vitesse locale $\mathbf{J} = \mathcal{P}\mathbf{v}$, on peut définir un champ de vitesses associé à l'onde quantique en termes du gradient de la phase de l'onde

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{m} \nabla\phi(\mathbf{r}). \quad (\text{A.139})$$

Ce champ de vitesses est identiquement nul lorsque la phase est constante $\phi(\mathbf{r}) = \phi_0$.

4.3.

$$\int_0^1 |f_1(x)|^2 dx = 1 < +\infty \implies f_1 \text{ est de carré sommable.} \quad (\text{A.140})$$

$$\int_0^{+\infty} |f_2(x)|^2 dx = +\infty \implies f_2 \text{ n'est pas de carré sommable.} \quad (\text{A.141})$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} |f_3(x)|^2 dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-2x) dx = +\infty \\ \implies f_3 &\text{ n'est pas de carré sommable.} \end{aligned} \quad (\text{A.142})$$

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} |f_4(x)|^2 dx &= \int_0^{2\pi} \sin^2 x dx \\ &= \int_0^{2\pi} \frac{1 - \cos 2x}{2} dx = \pi \\ \implies f_4 &\text{ est de carré sommable.} \end{aligned} \quad (\text{A.143})$$

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} |f_5(x)|^2 dx &= \int_0^{+\infty} \frac{dx}{(x+1)^2} \\ &= \left[-\frac{1}{x+1} \right]_0^{+\infty} = 1 \\ \implies f_5 &\text{ est de carré sommable.} \end{aligned} \quad (\text{A.144})$$

4.4.

$$\hat{A}_1(au + bv) = i\sqrt{3} (au + bv) = a \hat{A}_1 u + b \hat{A}_1 v \implies \hat{A}_1 \text{ est linéaire.} \quad (\text{A.145})$$

$$\hat{A}_2(au + bv) = (au + bv)^3 \neq a \hat{A}_2 u + b \hat{A}_2 v \implies \hat{A}_2 \text{ n'est pas linéaire.} \quad (\text{A.146})$$

$$\begin{aligned} \hat{A}_3(au + bv) &= (au + bv)^* = a^* u^* + b^* v^* \neq a \hat{A}_3 u + b \hat{A}_3 v \\ \implies \hat{A}_3 &\text{ n'est pas linéaire. C'est un opérateur anti-linéaire.} \end{aligned} \quad (\text{A.147})$$

$$\begin{aligned} \hat{A}_4(au + bv) &= a \frac{du}{dx} + b \frac{dv}{dx} = a \hat{A}_4 u + b \hat{A}_4 v \\ \text{si } u \text{ et } v \text{ sont à dérivée continue} &\implies \hat{A}_4 \text{ est linéaire.} \end{aligned} \quad (\text{A.148})$$

4.5. Les deux dérivées successives de la fonction $\exp(-x^2)$ donnent

$$\frac{d}{dx} e^{-x^2} = -2x e^{-x^2}, \quad (\text{A.149})$$

$$\frac{d^2}{dx^2} e^{-x^2} = (-2 + 4x^2) e^{-x^2}, \quad (\text{A.150})$$

de sorte que

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} + 4x^2 \right) e^{-x^2} = 2 e^{-x^2}. \quad (\text{A.151})$$

La valeur propre correspondante est donc égale à 2.

Le carré de la fonction d'onde est donné par

$$\|\psi\|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2x^2} dx = \sqrt{\pi/2}, \quad (\text{A.152})$$

et la norme vaut donc

$$\|\psi\| = (\pi/2)^{1/4}. \quad (\text{A.153})$$

4.6. Les fonctions mentionnées sont de la forme suivante

$$\Delta_\epsilon(x' - x) = \frac{1}{\epsilon} \rho\left(\frac{x' - x}{\epsilon}\right), \quad (\text{A.154})$$

où la fonction $\rho(X)$ est d'aire égale à l'unité

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(X) dX = 1. \quad (\text{A.155})$$

En effet, dans le premier cas, $\rho(X) = \exp(-X^2/2)/\sqrt{2\pi}$ qui est une densité gaussienne normalisée. Dans le deuxième cas, on a

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(X) dX = C \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dX}{X^2 + 1} = C \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} d\theta = C \pi = 1. \quad (\text{A.156})$$

en posant $X = \tan \theta$. Cette intégrale est égale à l'unité si $C = 1/\pi$, ce que l'on impose comme condition *sine qua non*.

Sous ces conditions, un changement de variable $x' = x + \epsilon X$ permet d'écrire

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta_\epsilon(x' - x) f(x') dx' = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(X) f(x + \epsilon X) dX. \quad (\text{A.157})$$

La fonction $f(x)$ est supposée à décroissance asymptotique rapide ou infiniment différentiable et à support compact. Sous de telles conditions, on peut faire passer la limite sous l'intégrale et utiliser

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} f(x + \epsilon X) = f(x), \quad (\text{A.158})$$

qui est indépendant de la variable d'intégration X et qui sort donc de l'intégrale. On obtient

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta_\epsilon(x' - x) f(x') dx' = f(x) \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(X) dX = f(x), \quad (\text{A.159})$$

car $\rho(X)$ a une aire égale à l'unité. On a ainsi démontré que

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \Delta_\epsilon(x' - x) = \delta(x' - x). \quad (\text{A.160})$$

4.7. a. En dérivant la relation

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk A(k) e^{ikx}, \quad (\text{A.161})$$

deux fois par rapport à x , on obtient successivement

$$\frac{df}{dx} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk [i k A(k)] e^{ikx}, \quad (\text{A.162})$$

$$\frac{d^2f}{dx^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk [-k^2 A(k)] e^{ikx}, \quad (\text{A.163})$$

de sorte que la transformée de Fourier de df/dx est $ikA(k)$ et celle de d^2f/dx^2 est $-k^2A(k)$.

b. Nous avons successivement

$$\int dk |A(k)|^2 = \int dk A^*(k) A(k) \quad (\text{A.164})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk A^*(k) \int dx f(x) e^{-ikx} \quad (\text{A.165})$$

$$= \int dx f(x) \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int A^*(k) e^{-ikx} dk}_{= f^*(x)} \quad (\text{A.166})$$

$$= \int dx |f(x)|^2. \quad (\text{A.167})$$

c. Ici, nous avons

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx e^{-ikx} f(x) \quad (\text{A.168})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx e^{-ikx} \int dy f_1(y) f_2(x-y) \quad (\text{A.169})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dy dx e^{-iky} e^{-ik(x-y)} f_1(y) f_2(x-y) \quad (\text{A.170})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dy dx' e^{-iky} e^{-ikx'} f_1(y) f_2(x') \quad (\text{A.171})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dy e^{-iky} f_1(y) \int dx' e^{-ikx'} f_2(x') \quad (\text{A.172})$$

$$= \sqrt{2\pi} A_1(k) A_2(k), \quad (\text{A.173})$$

où l'on a posé $x' = x - y$ et où $A_i(k)$ est la transformée de Fourier de $f_i(x)$ ($i = 1, 2$).

d. Nous avons les transformées de Fourier suivantes

$$A_1(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx e^{-ikx} f_1(x) \quad (\text{A.174})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx e^{-ikx} e^{-|x|/a} \quad (\text{A.175})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\int_0^{+\infty} dx e^{-ikx-x/a} + \int_{-\infty}^0 dx e^{-ikx+x/a} \right) \quad (\text{A.176})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{ik+1/a} + \frac{1}{-ik+1/a} \right) \quad (\text{A.177})$$

$$= \frac{a\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}(1+a^2k^2)}; \quad (\text{A.178})$$

$$A_2(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx e^{-ikx} f_2(x) \quad (\text{A.179})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx e^{-ikx} \delta(x-a) \quad (\text{A.180})$$

$$= \frac{e^{-ika}}{\sqrt{2\pi}}; \quad (\text{A.181})$$

$$A_3(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx e^{-ikx} f_3(x) \quad (\text{A.182})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx e^{-i(k-1/a)x} \quad (\text{A.183})$$

$$= \sqrt{2\pi} \delta(k-1/a). \quad (\text{A.184})$$

4.8. L'équation du télégraphiste

- a. Pour trouver la relation de dispersion, nous substituons la solution particulière

$$J \sim e^{i(kx - \omega t)}, \quad (\text{A.185})$$

dans l'équation du télégraphiste

$$\frac{1}{C_0} \frac{\partial^2 J}{\partial x^2} - L_0 \frac{\partial^2 J}{\partial t^2} - R_0 \frac{\partial J}{\partial t} = 0, \quad (\text{A.186})$$

pour obtenir

$$L_0 \omega^2 + iR_0 \omega - \frac{k^2}{C_0} = 0, \quad (\text{A.187})$$

de sorte que

$$\omega = -\frac{iR_0}{2L_0} \pm \sqrt{\frac{k^2}{L_0 C_0} - \frac{R_0^2}{4L_0^2}}. \quad (\text{A.188})$$

- b. Pour $|k| > k_c = \frac{R_0}{2} \sqrt{\frac{C_0}{L_0}}$, la pulsation ω admet une partie réelle et une partie imaginaire. Comme la partie réelle est alors non-nulle, les ondes peuvent se propager si leur vecteur d'onde est suffisamment grand.

Par contre, pour $|k| < k_c = \frac{R_0}{2} \sqrt{\frac{C_0}{L_0}}$, la pulsation est imaginaire pure de sorte que les signaux ne peuvent pas se propager car ils sont amortis sans oscillation. Comme la longueur d'onde est reliée au vecteur d'onde par $\lambda = 2\pi/k$, nous en concluons que les ondes de grandes longueurs d'onde ne peuvent pas se propager si

$$\lambda > \frac{4\pi}{R_0} \sqrt{\frac{L_0}{C_0}}. \quad (\text{A.189})$$

Lorsque la résistance diminue ($R_0 \rightarrow 0$), la zone non-propagative disparaît et l'équation du télégraphiste redevient l'équation d'onde. Les parties réelle et imaginaire de la pulsation sont représentées sur la figure A.3 en fonction du nombre d'onde.

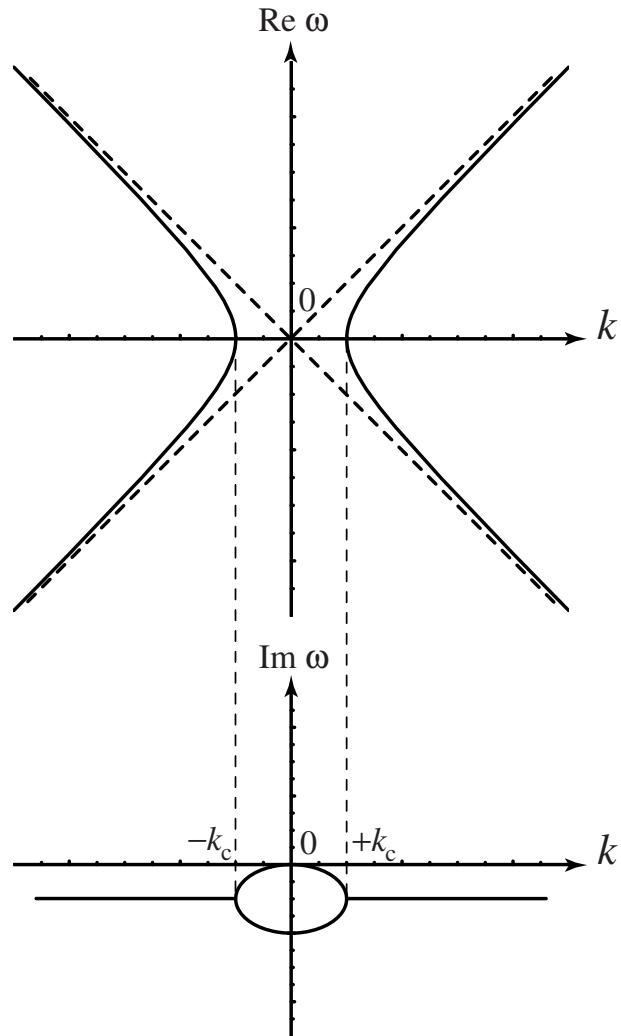


Fig. A.3. Parties réelle et imaginaire de la pulsation (A.188) en fonction du nombre d'onde k . La zone non-propagative s'étend sur l'intervalle $-k_c < k < +k_c$ où $k_c = \frac{R_0}{2} \sqrt{\frac{C_0}{L_0}}$.

c. Si nous posons

$$J = e^{-\mu t} \varphi , \quad (\text{A.190})$$

dans l'équation du télégraphiste (4.181), nous obtenons l'équation

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x} - L_0 C_0 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} + \frac{R_0^2 C_0}{4 L_0} \varphi = 0 , \quad (\text{A.191})$$

si

$$\mu = \frac{R_0}{2 L_0} . \quad (\text{A.192})$$

L'équation (A.191) est conservative car elle est analogue à l'équation conservative régissant la densité de masse d'un fluide auto-gravifique. Dans un tel système auto-gravifique, la zone non-propagative correspond à l'instabilité de Jeans¹.

A.5 Exercices sur l'effet tunnel

5.1. Barrière carrée de potentiel

Pour obtenir les états stationnaires de la barrière de potentiel, l'équation de Schrödinger à résoudre est:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = [E - V(x)] \varphi. \quad (\text{A.193})$$

avec les conditions de raccord pour avoir la continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée première en $x = 0$ et $x = a$

$$\varphi(-0) = \varphi(+0) \quad (\text{A.194})$$

$$\varphi'(-0) = \varphi'(+0) \quad (\text{A.195})$$

$$\varphi(a-0) = \varphi(a+0) \quad (\text{A.196})$$

$$\varphi'(a-0) = \varphi'(a+0) \quad (\text{A.197})$$

où $\varphi'(x) = d\varphi/dx$.

a. Si $0 < E < V_0$, la solution de l'équation de Schrödinger est

$$\varphi(x) = A e^{+ikx} + B e^{-ikx} \quad x < 0, \quad (\text{A.198})$$

$$\varphi(x) = F e^{+\kappa x} + G e^{-\kappa x} \quad 0 < x < a, \quad (\text{A.199})$$

$$\varphi(x) = C e^{+ikx} + D e^{-ikx} \quad a < x, \quad (\text{A.200})$$

où $k = +\sqrt{2mE}/\hbar$ et $\kappa = +\sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$. Les conditions de raccord sont

$$A + B = F + G \quad (\text{A.201})$$

$$ik(A - B) = \kappa(F - G) \quad (\text{A.202})$$

$$F e^{+\kappa a} + G e^{-\kappa a} = C e^{+ika} + D e^{-ika} \quad (\text{A.203})$$

$$\kappa(F e^{+\kappa a} - G e^{-\kappa a}) = ik(C e^{+ika} - D e^{-ika}) \quad (\text{A.204})$$

¹S. Weinberg, *Gravitation and Cosmology: Principles and Applications of the General Theory of Relativity* (Wiley, New-York, 1972).

On suppose que le flux incident vient de la gauche, c'est-à-dire que $A = 1$ et $D = 0$. Le flux transmis est alors proportionnel à $|C|^2$ de sorte que le coefficient de transmission est

$$T = \frac{|C|^2}{|A|^2} = |C|^2 \quad (\text{A.205})$$

On élimine B , F , et G dans les conditions de raccord pour obtenir

$$G = e^{2\kappa a} \frac{\kappa - ik}{\kappa + ik} F \quad (\text{A.206})$$

et

$$C = \frac{\exp(-ika)}{\cosh \kappa a + \frac{i}{2} \left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa} \right) \sinh \kappa a} \quad (\text{A.207})$$

Le coefficient de transmission pour $0 < E < V_0$ est donc

$$T = \frac{1}{1 + \left(\frac{k^2 + \kappa^2}{2k\kappa} \sinh \kappa a \right)^2} \quad (\text{A.208})$$

où l'on a utilisé la relation $(\cosh x)^2 - (\sinh x)^2 = 1$.

- b. Si $V_0 < E$, κ devient imaginaire pur dans l'expression précédente. On définit alors $q = \sqrt{2m(E - V_0)/\hbar}$ et on utilise $\sinh(iy) = i \sin y$. Par conséquent, on obtient

$$T = \frac{1}{1 + \left(\frac{k^2 - q^2}{2kq} \sin qa \right)^2} \quad (\text{A.209})$$

- c. En posant $x = E/V_0$ et $\xi = a\sqrt{2mV_0}/\hbar$ on a

$$T = \frac{1}{1 + \left[\frac{\sinh(\xi\sqrt{1-x})}{2\sqrt{x(1-x)}} \right]^2} \quad (0 < x < 1) \quad (\text{A.210})$$

$$T = \frac{1}{1 + \left[\frac{\sin(\xi\sqrt{x-1})}{2\sqrt{x(x-1)}} \right]^2} \quad (1 < x) \quad (\text{A.211})$$

qui est représenté sur les figs. 5.15 et 5.16. On remarque que le coefficient de transmission est non-nul lorsque $E < V_0$ à cause de l'effet tunnel. Il décroît exponentiellement pour $a \rightarrow \infty$ (voir fig. 5.15 montrant T en fonction de $\xi = a\sqrt{2mV_0}/\hbar$). Lorsque $E \rightarrow \infty$, le coefficient de transmission tend vers 1 (voir fig. 5.16 montrant T en fonction de $x = E/V_0$). Lorsque $E > V_0$, le coefficient de transmission

varie avec des oscillations qui signalent la présence de résonances. Ces résonances sont dues aux réflexions sur les deux bords de la barrière, ce qui donne les oscillations de T en fonction de a pour $E > V_0$ (voir fig. 5.15).

5.2. Radioactivité α

a. Le coefficient de transmission est approximativement donné par

$$T \approx \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \int_{r_{\text{entr}}}^{r_{\text{sort.}}} \sqrt{2m[V(r) - E]} dr\right\}. \quad (\text{A.212})$$

Pour la barrière de Coulomb entre $r_{\text{entr.}} = R$ et $r_{\text{sort.}} = b = Z_1 Z_2 e^2 / E$, nous avons $T = \exp(-G)$ avec

$$G = \frac{2}{\hbar} \int_R^b \sqrt{2m\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} - E\right)} dr = \frac{4Z_1 Z_2 e^2}{\hbar v} \int_{R/b}^1 \sqrt{\frac{1}{x} - 1} dx, \quad (\text{A.213})$$

en posant $x = r/b$ et $v = \sqrt{2E/m}$. L'intégrale se calcule par le changement de variable $x = \cos^2 \theta$

$$\int_{R/b}^1 \sqrt{\frac{1}{x} - 1} dx = \arccos \sqrt{\frac{R}{b}} - \sqrt{\frac{R}{b}} \left(1 - \frac{R}{b}\right) = \frac{\pi}{2} - 2 \sqrt{\frac{R}{b}} + \dots, \quad (\text{A.214})$$

où l'on a effectué un développement en série de Taylor en le petit paramètre $\sqrt{R/b}$. On obtient

$$G = \frac{2\pi Z_1 Z_2 e^2}{\hbar v} - \frac{4e}{\hbar} \sqrt{2Z_1 Z_2 m R} + \mathcal{O}(v). \quad (\text{A.215})$$

Comme $Z_1 = Z - 2$, $Z_2 = 2$, et $R \approx \chi Z_1^{1/3}$ avec $\chi \approx 1.9 \cdot 10^{-15}$ m, on trouve

$$G \approx \frac{2\pi e^2 \sqrt{2m}}{\hbar} \frac{Z_1}{\sqrt{E}} - \frac{8e\sqrt{m\chi}}{\hbar} Z_1^{2/3} \approx 3.98 \frac{Z_1}{\sqrt{E_{\text{MeV}}}} - 4.09 Z_1^{2/3}. \quad (\text{A.216})$$

b. La demi-vie est

$$t_{1/2} = \tau \ln 2 \approx \frac{2R \ln 2}{v_i T} \approx \frac{2R \ln 2}{v_i} \exp(+G), \quad (\text{A.217})$$

de sorte que

$$\log_{10} t_{1/2,\text{an}} \approx -28.4 + 1.72 \frac{Z_1}{\sqrt{E_{\text{MeV}}}} - 1.78 Z_1^{2/3}, \quad (\text{A.218})$$

où l'on néglige les variations de $\log(R/v_0)$ devant celles de G car une dépendance logarithmique est toujours beaucoup plus lente qu'une dépendance en puissances. Ici, on a pris $v_0 \approx 10^7$ m/s et $R = R(A \approx 175)$.

A.6 Exercices sur les états liés

- 6.1. Le potentiel est symétrique sous l'inversion $x \rightarrow -x$ de sorte que la parité est un bon nombre quantique. Les états propres du hamiltonien sont donc aussi des états propres de l'opérateur de parité $\hat{P}\psi(x) = \psi(-x)$. Les états propres se répartissent ainsi en états propres pairs, $\psi_p(x) = \psi_p(-x)$, et en états propres impairs, $\psi_i(x) = -\psi_i(-x)$, qui peuvent être traités séparément. Il suffit alors de les construire pour $0 < x < +\infty$ puisque leur parité permet de les étendre à $-\infty < x < 0$.

Pour $0 < x < L/2$, la fonction d'onde est trigonométrique de nombre d'onde k_2 puisque l'énergie totale est supérieure à l'énergie potentielle. Par contre, pour $x > L/2$, l'énergie totale est inférieure à l'énergie potentielle de sorte que la fonction d'onde y décroît de manière exponentielle avec le taux k_1 , en ce qui concerne les états liés.

Etats propres pairs. Pour les états pairs, nous avons

$$\psi_p(x) = A e^{-k_1 x}, \quad x > L/2, \quad (\text{A.219})$$

$$\psi_p(x) = B \cos k_2 x, \quad x < L/2. \quad (\text{A.220})$$

Les conditions de raccord en $x = L/2$ s'écrivent

$$A e^{-k_1 L/2} = B \cos(k_2 L/2), \quad (\text{A.221})$$

$$-k_1 A e^{-k_1 L/2} = -k_2 B \sin(k_2 L/2). \quad (\text{A.222})$$

On élimine A et B de ces équations en effectuant le rapport de la deuxième ligne sur la première pour obtenir

$$k_1 = k_2 \tan(k_2 L/2). \quad (\text{A.223})$$

Etats propres impairs. Pour les états impairs, nous avons

$$\psi_i(x) = A e^{-k_1 x}, \quad x > L/2, \quad (\text{A.224})$$

$$\psi_i(x) = B \sin k_2 x, \quad x < L/2. \quad (\text{A.225})$$

Les conditions de raccord en $x = L/2$ s'écrivent ici

$$A e^{-k_1 L/2} = B \sin(k_2 L/2), \quad (\text{A.226})$$

$$-k_1 A e^{-k_1 L/2} = +k_2 B \cos(k_2 L/2). \quad (\text{A.227})$$

On élimine A et B de ces équations en effectuant le rapport de la deuxième ligne sur la première pour obtenir

$$k_1 = - k_2 \cot(k_2 L/2). \quad (\text{A.228})$$

Par ailleurs, k_1 et k_2 sont reliés entre eux par la relation

$$k_1^2 + k_2^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}. \quad (\text{A.229})$$

Par conséquent, les valeurs propres des états pairs sont données, dans le quart de plan (k_1, k_2) avec $k_1, k_2 > 0$, par les intersections entre le cercle (A.229) de rayon $2mV_0/\hbar^2$ et la courbe (A.223). D'autre part, les valeurs propres des états impairs sont données par les intersections entre le cercle (A.229) et la courbe (A.223).

On observe que de nouvelles valeurs propres apparaissent lorsque V_0 augmente, c'est-à-dire lorsque le puits de potentiel devient plus profond. Une nouvelle intersection apparaît en $k_1 = 0$ et $k_2 = n\pi/L$, chaque fois que le rayon du cercle (A.229) dépasse un multiple de π/L . En remplaçant les valeurs critiques de k_1 et de k_2 dans (A.229), on obtient le résultat que le système possède n valeurs propres si

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{(n-1)\pi}{L} \right]^2 \leq V_0 < \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2. \quad (\text{A.230})$$

Comme les fonctions (A.223) et (A.228) ont des asymptotes verticales en $k_2 = (n+1)\pi/L$ où $k_1 = -2mE/\hbar^2 \rightarrow +\infty$, on en déduit d'après (A.229) que les énergies propres des états liés se comportent comme

$$E_n \simeq -V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{(n+1)\pi}{L} \right]^2, \quad (\text{A.231})$$

pour $V_0 \rightarrow +\infty$.

A.7 Exercices sur la propagation dans un solide

7.1. Impureté dans un solide périodique

Les états stationnaires sont les solutions des équations couplées suivantes avec $V > 0$:

$$\begin{aligned} & \vdots \\ E\varphi_{-2} &= E_0\varphi_{-2} - V\varphi_{-3} - V\varphi_{-1} \\ E\varphi_{-1} &= E_0\varphi_{-1} - V\varphi_{-2} - V\varphi_0 \\ E\varphi_0 &= (E_0 + \Delta)\varphi_0 - V\varphi_{-1} - V\varphi_{+1} \\ E\varphi_{+1} &= E_0\varphi_{+1} - V\varphi_0 - V\varphi_{+2} \\ E\varphi_{+2} &= E_0\varphi_{+2} - V\varphi_{+1} - V\varphi_{+3} \\ & \vdots \end{aligned} \tag{A.232}$$

Etats stationnaires asymptotiquement libres. Pour ces états, on suppose que $\varphi_n \sim \exp(ikan)$ pour $n \rightarrow \infty$. On remplace cette expression pour φ_n dans les équations couplées (A.232) avec $n \rightarrow \infty$, pour obtenir la bande des énergies permises

$$E = E_0 - 2V \cos ka, \tag{A.233}$$

qui s'étend de $E_{\min} = E_0 - 2V$ jusqu'à $E_{\max} = E_0 + 2V$.

Etat stationnaire isolé. Si l'on suppose $\varphi_n \sim \exp(-\kappa a|n|)$ avec $\text{Re } \kappa > 0$, les équations (A.232) pour $n = \pm 2, \pm 3, \dots$ sont satisfaites si

$$\cosh \kappa a = - \frac{E - E_0}{2V}. \tag{A.234}$$

Il reste à saisir les trois équations centrales pour $n = 0, \pm 1$. En y substituant $\varphi_{-1} = A' \exp(-\kappa a)$ et $\varphi_{+1} = A \exp(-\kappa a)$, on trouve un système linéaire homogène pour les trois inconnues (A', φ_0, A) . En remplaçant $E - E_0$ par sa valeur donnée par (A.234), on trouve que $\varphi_0 = A = A'$ et que

$$\sinh \kappa a = - \frac{\Delta}{2V}. \tag{A.235}$$

En utilisant $\cosh^2 \kappa a - \sinh^2 \kappa a = 1$ avec les éqs. (A.234) et (A.235), on obtient les énergies

$$E_{\pm} = E_0 \pm \sqrt{4V^2 + \Delta^2}. \tag{A.236}$$

Deux solutions se présentent *a priori* dont il faut discuter l'existence:

1) L'énergie E_+ : La résolution des éqs. (A.234) et (A.235) donne ici que

$$\kappa = \frac{1}{a} \ln \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta}{2V} \right)^2} + \frac{\Delta}{2V} \right] + i \frac{\pi}{a}. \quad (\text{A.237})$$

Comme nous avons la condition $\operatorname{Re} \kappa > 0$ pour que cet état soit normalisable et existe, nous en déduisons que cet état existe seulement dans le cas où $\Delta > 0$. Dans ce cas, un état isolé existe au-dessus de la bande d'énergie (A.233) et le spectre d'énergie est alors:

$$\text{Si } \Delta > 0 : \quad \text{spectre} = [E_{\min}, E_{\max}] \cup \{E_+\}. \quad (\text{A.238})$$

2) L'énergie E_- : La résolution des éqs. (A.234) et (A.235) donne ici que

$$\kappa = \frac{1}{a} \ln \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta}{2V} \right)^2} - \frac{\Delta}{2V} \right]. \quad (\text{A.239})$$

La condition $\operatorname{Re} \kappa > 0$ d'existence de cet état est seulement satisfaite dans le cas où $\Delta < 0$. Dans ce cas-ci, un état lié existe au-dessous de la bande d'énergie (A.233) et le spectre d'énergie est alors:

$$\text{Si } \Delta < 0 : \quad \text{spectre} = \{E_-\} \cup [E_{\min}, E_{\max}]. \quad (\text{A.240})$$

7.2. Modèle de propagation dans un cristal tridimensionnel

Les états stationnaires sont les solutions des équations couplées suivantes avec $V_x, V_y, V_z > 0$:

$$\begin{aligned} E \varphi_{\mathbf{n}} = E_0 \varphi_{\mathbf{n}} & - V_x \varphi_{\mathbf{n}-(1,0,0)} - V_x \varphi_{\mathbf{n}+(1,0,0)} \\ & - V_y \varphi_{\mathbf{n}-(0,1,0)} - V_y \varphi_{\mathbf{n}+(0,1,0)} \\ & - V_z \varphi_{\mathbf{n}-(0,0,1)} - V_z \varphi_{\mathbf{n}+(0,0,1)}. \end{aligned} \quad (\text{A.241})$$

En y remplaçant, la solution par

$$\varphi_{\mathbf{n}} \sim \exp(ik_x a_x n_x + ik_y a_y n_y + ik_z a_z n_z), \quad (\text{A.242})$$

on trouve que la relation de dispersion est

$$E = E_0 - 2V_x \cos k_x a_x - 2V_y \cos k_y a_y - 2V_z \cos k_z a_z, \quad (\text{A.243})$$

et le spectre d'énergie est continu avec la bande permise

$$\text{spectre} = [E_0 - 2V_x - 2V_y - 2V_z, E_0 + 2V_x + 2V_y + 2V_z]. \quad (\text{A.244})$$

A.8. EXERCICES SUR LE FORMALISME ET LES POSTULATS DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

La matrice inverse des masses effectives est

$$\mathbf{M}_{\text{eff}}^{-1} = \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{p}^2} \Big|_{\mathbf{p}=0} = \begin{pmatrix} 2V_x a_x^2 / \hbar^2 & 0 & 0 \\ 0 & 2V_y a_y^2 / \hbar^2 & 0 \\ 0 & 0 & 2V_z a_z^2 / \hbar^2 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.245})$$

de sorte que les masses effectives dans les trois directions sont différentes

$$m_{\text{eff},x} = \hbar^2 / 2V_x a_x^2, \quad m_{\text{eff},y} = \hbar^2 / 2V_y a_y^2, \quad m_{\text{eff},z} = \hbar^2 / 2V_z a_z^2. \quad (\text{A.246})$$

A.8 Exercices sur le formalisme et les postulats de la mécanique quantique

- 8.1. Comme $|\mathbf{p}\rangle$ est vecteur propre des opérateurs d'impulsion $\hat{\mathbf{p}} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$ de valeurs propres $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ respectivement, nous avons

$$\hat{\mathbf{p}}^{\mathbf{n}} |\mathbf{p}\rangle = \mathbf{p}^{\mathbf{n}} |\mathbf{p}\rangle, \quad (\text{A.247})$$

où l'on utilise la notation condensée $\mathbf{p}^{\mathbf{n}} = p_x^{n_x} p_y^{n_y} p_z^{n_z}$ avec $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ des triples de nombres entiers non-négatifs. Comme $f(\mathbf{p}) = f(p_x, p_y, p_z)$ est une fonction analytique, nous avons

$$f(\hat{\mathbf{p}}) |\mathbf{p}\rangle = \sum_{\mathbf{n}=0}^{\infty} \frac{1}{\mathbf{n}!} \partial_{\mathbf{p}}^{\mathbf{n}} f(0) \hat{\mathbf{p}}^{\mathbf{n}} |\mathbf{p}\rangle = \sum_{\mathbf{n}=0}^{\infty} \frac{1}{\mathbf{n}!} \partial_{\mathbf{p}}^{\mathbf{n}} f(0) \mathbf{p}^{\mathbf{n}} |\mathbf{p}\rangle = f(\mathbf{p}) |\mathbf{p}\rangle, \quad (\text{A.248})$$

avec la notation $\mathbf{n}! = n_x! n_y! n_z!$. $f(\mathbf{p})$ est maintenant un scalaire qui commute avec les opérateurs et les vecteurs de sorte que

$$\langle \mathbf{p}' | f(\hat{\mathbf{p}}) | \mathbf{p}\rangle = f(\mathbf{p}) \langle \mathbf{p}' | \mathbf{p}\rangle = f(\mathbf{p}) \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) = f(\mathbf{p}') \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}), \quad (\text{A.249})$$

où les deux dernières égalités résultent des relations d'orthonormalité des vecteurs propres d'impulsion.

De même,

$$\langle \mathbf{r} | f(\hat{\mathbf{p}}) | \mathbf{p}\rangle = f(\mathbf{p}) \langle \mathbf{r} | \mathbf{p}\rangle = f(\mathbf{p}) \frac{\exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar)}{(2\pi\hbar)^{3/2}}. \quad (\text{A.250})$$

- 8.2. En se servant des résultats de l'ex. 8.1, nous trouvons (a)

$$\begin{aligned} \tilde{K}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; t) &= \langle \mathbf{p} | \hat{K}(t) | \mathbf{p}' \rangle \\ &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} t\right) \langle \mathbf{p} | \mathbf{p}' \rangle \\ &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} t\right) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \end{aligned} \quad (\text{A.251})$$

et (b)

$$\begin{aligned}
 K(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) &= \langle \mathbf{r} | \hat{K}(t) | \mathbf{r}' \rangle \\
 &= \int d\mathbf{p} \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} t\right) \langle \mathbf{p} | \mathbf{r}' \rangle \\
 &= \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} t\right) \exp\left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\right] \\
 &= \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left\{-\frac{it}{2m\hbar} [(\mathbf{p} - \mathbf{P})^2 - \mathbf{P}^2]\right\} \\
 &= \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{im}{2\hbar t} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2\right)
 \end{aligned} \tag{A.252}$$

où nous avons posé $\mathbf{P} = m(\mathbf{r} - \mathbf{r}')/t$. On remarquera la décroissance en $1/t^{3/2}$ de cette amplitude de probabilité que la particule se propage de \mathbf{r} à \mathbf{r}' durant le temps t . En conséquence, la densité de probabilité de trouver la particule en \mathbf{r} au temps t décroît comme $1/t^3$ ce qui est le comportement déjà attendu en mécanique classique pour une particule massive.

- 8.3. A une dimension, l'opérateur \hat{T}_a n'est rien d'autre que l'opérateur qui effectue le développement en série de Taylor d'un incrément a vis-à-vis de la position courante car

$$\exp\left(a \frac{d}{dx}\right) f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!} \frac{d^n}{dx^n} f(x) = f(x + a). \tag{A.253}$$

A trois dimensions, nous avons donc un développement en série de Taylor pour chacune des composantes de la position

$$\begin{aligned}
 \exp\left(\mathbf{a} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) f(\mathbf{r}) &= \exp(a_x \partial_x) \exp(a_y \partial_y) \exp(a_z \partial_z) f(x, y, z) \\
 &= \exp(a_x \partial_x) \exp(a_y \partial_y) f(x, y, z + a_z) \\
 &= \exp(a_x \partial_x) f(x, y + a_y, z + a_z) \\
 &= f(x + a_x, y + a_y, z + a_z) = f(\mathbf{r} + \mathbf{a})
 \end{aligned} \tag{A.254}$$

où l'on a utilisé dans la première égalité le fait que les opérateurs ∂_x , ∂_y , et ∂_z commutent entre eux. En conséquence, l'opérateur $\hat{T}_{\mathbf{a}}$ est un opérateur de translation par \mathbf{a} .

- 8.4. Si les vecteurs propres et les valeurs propres de \hat{A} sont $\{|a\rangle, a\}$, ceux de $f(\hat{A})$ sont $\{|a\rangle, f(a)\}$. Il n'y en a pas d'autres car les vecteurs propres de \hat{A} forment une base complète de l'espace des états car \hat{A} est auto-adjoint.

A.8. EXERCICES SUR LE FORMALISME ET LES POSTULATS DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

8.5. Si \hat{A} et \hat{B} désignent des opérateurs auto-adjoints, on a les résultats suivants.

$\hat{x} = \hat{x}^\dagger$ est auto-adjoint.

$\hat{x}\hat{y} = \hat{x}^\dagger\hat{y}^\dagger = \hat{y}^\dagger\hat{x}^\dagger = (\hat{x}\hat{y})^\dagger$ est auto-adjoint.

$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar\hat{I}$ est anti-auto-adjoint.

$[\hat{x}, \hat{p}_y] = 0$ est nul et, en particulier, auto-adjoint.

$\left(\frac{\hat{I} - i\hat{A}}{\hat{I} + i\hat{A}}\right)^\dagger = \frac{\hat{I} + i\hat{A}}{\hat{I} - i\hat{A}} = \left(\frac{\hat{I} - i\hat{A}}{\hat{I} + i\hat{A}}\right)^{-1}$ est unitaire.

$\hat{\Pi} = \hat{\Pi}^\dagger$, $\hat{\Pi}\hat{\Pi}^\dagger = \hat{\Pi}^\dagger\hat{\Pi} = \hat{\Pi}^2 = \hat{I}$ est auto-adjoint et unitaire.

$\hat{K}(t)^\dagger = \exp\left(+\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) = \hat{K}(-t) = \hat{K}(t)^{-1}$ est unitaire.

$\hat{p}_x^3 = (\hat{p}_x^3)^\dagger$ est auto-adjoint.

$(i[\hat{A}, \hat{B}])^\dagger = -i[\hat{B}^\dagger, \hat{A}^\dagger] = i[\hat{A}, \hat{B}]$ est auto-adjoint.

$\hat{T}_a = \exp(\mathbf{a} \cdot \partial_r) = \exp(+i\mathbf{a} \cdot \hat{\mathbf{p}}/\hbar) = \hat{T}_{-a}^\dagger = \hat{T}_a^{-1\dagger}$ est unitaire.

$\hat{P} = |n\rangle\langle n| = \hat{P}^2 = \hat{P}^\dagger$ est auto-adjoint.

$f(\hat{A})^\dagger = f(\hat{A}^\dagger) = f(\hat{A})$ est auto-adjoint si $f(z)$ est analytique réelle.

$\exp(i\hat{A})^\dagger = \exp(-i\hat{A})$ est unitaire.

$\hat{L}_z^\dagger = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \hat{L}_z$ est auto-adjoint.

8.6. Si les vecteurs propres et les valeurs propres de l'opérateur auto-adjoint \hat{A} sont $\{|a\rangle, a\}$, alors ceux de l'opérateur unitaire $\exp(i\hat{A})$ sont $\{|a\rangle, \exp(ia)\}$. Comme il s'agit d'une propriété générale d'un opérateur unitaire d'être l'exponentielle imaginaire d'un opérateur auto-adjoint, nous avons la propriété que les valeurs propres d'un opérateur unitaire appartiennent au cercle unité dans le plan complexe et que les vecteurs propres de valeurs propres différentes sont orthogonaux.

8.7. Les éléments de matrice du hamiltonien perturbé par le champ électrique sont

$$\begin{aligned} \langle m|\hat{H}|n\rangle &= \langle m|\hat{H}_0|n\rangle - q\mathcal{E}\langle m|\hat{x}|n\rangle \\ &= \frac{1}{2M}\left(\frac{n\pi\hbar}{L}\right)^2\delta_{mn} - q\mathcal{E}\langle m|\hat{x}|n\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.255})$$

car $|n\rangle$ sont justement les vecteurs propres de \hat{H}_0 . On a

$$\begin{aligned}\langle m|\hat{x}|n\rangle &= \frac{2}{L} \int_0^L dx x \sin \frac{m\pi x}{L} \sin \frac{n\pi x}{L} \\ &= \frac{1}{L} \int_0^L dx x \left[\cos \frac{(m-n)\pi x}{L} - \cos \frac{(m+n)\pi x}{L} \right] \\ &= \frac{L}{\pi^2} \left[\frac{(-)^{m-n} - 1}{(m-n)^2} - \frac{(-)^{m+n} - 1}{(m+n)^2} \right]\end{aligned}\quad (\text{A.256})$$

et

$$\begin{aligned}\langle n|\hat{x}|n\rangle &= \frac{2}{L} \int_0^L dx x \left(\sin \frac{n\pi x}{L} \right)^2 \\ &= \frac{1}{L} \int_0^L dx x \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{L} \right) \\ &= \frac{L}{2}\end{aligned}\quad (\text{A.257})$$

où l'on a utilisé l'intégration par partie

$$\int dx x \cos \alpha x = \frac{x}{\alpha} \sin \alpha x + \frac{1}{\alpha^2} (\cos \alpha x - 1). \quad (\text{A.258})$$

8.8. On démontre ces résultats comme suit:

$$(\hat{A} + \hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A}^\dagger + \hat{A} = \hat{A} + \hat{A}^\dagger \quad (\text{A.259})$$

$$[i(\hat{A} - \hat{A}^\dagger)]^\dagger = -i\hat{A}^\dagger + i\hat{A} = i(\hat{A} - \hat{A}^\dagger) \quad (\text{A.260})$$

$$(\hat{A}\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A}\hat{A}^\dagger \quad (\text{A.261})$$

$$(\hat{A}^\dagger\hat{A})^\dagger = \hat{A}^\dagger\hat{A} \quad (\text{A.262})$$

8.9. Ces commutateurs s'évaluent de la façon suivante:

$$[x^2, \partial_x] = -2x \quad (\text{A.263})$$

$$[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0 \quad (\text{A.264})$$

Cette dernière relation porte le nom d'*identité de Jacobi*.

8.10. La formule

$$[\hat{A}, \hat{B}^n] = \lambda n \hat{B}^{n-1} \quad (\text{A.265})$$

est vraie pour $n = 1$ car $[\hat{A}, \hat{B}] = \lambda \hat{I}$. Supposons qu'elle le soit pour $n \rightarrow n - 1$. D'après la formule d'expulsion, on a

$$\begin{aligned}[\hat{A}, \hat{B}^n] &= \hat{B}[\hat{A}, \hat{B}^{n-1}] + [\hat{A}, \hat{B}] \hat{B}^{n-1} \\ &= \hat{B} \lambda (n-1) \hat{B}^{n-1} + \lambda \hat{B}^{n-1} \\ &= \lambda n \hat{B}^{n-1}\end{aligned}\quad (\text{A.266})$$

A.8. EXERCICES SUR LE FORMALISME ET LES POSTULATS DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

où l'on a utilisé à la deuxième ligne l'hypothèse de récurrence et $[\hat{A}, \hat{B}] = \lambda \hat{I}$.
 A la troisième ligne, on obtient la formule qu'il fallait démontrer.

Si $f(z)$ est analytique, on a

$$\begin{aligned}
 [\hat{A}, f(\hat{B})] &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} [\hat{A}, \hat{B}^n] \\
 &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} \lambda n \hat{B}^{n-1} \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n+1)}(0)}{(n+1)!} \lambda (n+1) \hat{B}^n \\
 &= \lambda \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n+1)}(0)}{n!} \hat{B}^n \\
 &= \lambda f^{(1)}(\hat{B}) = \lambda f'(\hat{B}) .
 \end{aligned} \tag{A.267}$$

8.11. Comme $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{I}$, l'ex. 8.10 permet d'obtenir

$$\begin{aligned}
 \exp(-\lambda \hat{A}) \hat{B} \exp(+\lambda \hat{A}) &= \exp(-\lambda \hat{A}) \exp(+\lambda \hat{A}) \hat{B} + \exp(-\lambda \hat{A}) [\hat{B}, \exp(+\lambda \hat{A})] \\
 &= \hat{B} - \exp(-\lambda \hat{A}) \lambda \exp(+\lambda \hat{A}) \\
 &= \hat{B} - \lambda \hat{I} .
 \end{aligned} \tag{A.268}$$

De même, on a

$$\begin{aligned}
 \exp(-\lambda \hat{A}) \hat{B}^n \exp(+\lambda \hat{A}) &= \left[\exp(-\lambda \hat{A}) \hat{B} \exp(+\lambda \hat{A}) \right]^n \\
 &= (\hat{B} - \lambda \hat{I})^n ,
 \end{aligned} \tag{A.269}$$

de sorte que, si $f(z)$ est analytique,

$$\begin{aligned}
 \exp(-\lambda \hat{A}) f(\hat{B}) \exp(+\lambda \hat{A}) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} \exp(-\lambda \hat{A}) \hat{B}^n \exp(+\lambda \hat{A}) \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} (\hat{B} - \lambda \hat{I})^n \\
 &= f(\hat{B} - \lambda \hat{I}) .
 \end{aligned} \tag{A.270}$$

8.12. Si on dérive

$$\exp[\lambda(\alpha \hat{A} + \beta \hat{B})] = \exp(\lambda \alpha \hat{A}) \hat{F}(\lambda) , \tag{A.271}$$

par rapport à λ , on obtient

$$(\alpha \hat{A} + \beta \hat{B}) \exp[\lambda(\alpha \hat{A} + \beta \hat{B})] = \alpha \hat{A} \exp(\lambda \alpha \hat{A}) \hat{F}(\lambda) + \exp(\lambda \alpha \hat{A}) \frac{d\hat{F}}{d\lambda} . \tag{A.272}$$

Dans le membre de gauche de l'éq. (A.272), on remplace l'exponentielle par le membre de droite de l'éq. (A.271) et on fait passer à gauche le terme en $\hat{F}(\lambda)$ du membre de droite de l'éq. (A.272) pour obtenir

$$\beta \hat{B} \exp(\lambda \alpha \hat{A}) \hat{F}(\lambda) = \exp(\lambda \alpha \hat{A}) \frac{d\hat{F}}{d\lambda}, \quad (\text{A.273})$$

c'est-à-dire

$$\exp(-\lambda \alpha \hat{A}) \beta \hat{B} \exp(+\lambda \alpha \hat{A}) \hat{F}(\lambda) = \frac{d\hat{F}}{d\lambda}. \quad (\text{A.274})$$

D'après l'ex. 8.11, on a

$$\beta (\hat{B} - \alpha \lambda \hat{I}) \hat{F}(\lambda) = \frac{d\hat{F}}{d\lambda}. \quad (\text{A.275})$$

Il s'agit d'une équation différentielle dont la solution est

$$\hat{F}(\lambda) = \exp\left(\lambda \beta \hat{B} - \frac{\lambda^2}{2} \alpha \beta\right), \quad (\text{A.276})$$

où la constante d'intégration a été fixée selon $\hat{F}(0) = \hat{I}$ qui s'obtient de l'éq. (A.271) avec $\lambda = 0$. En posant $\lambda = 1$, on a finalement la relation

$$\exp(\alpha \hat{A} + \beta \hat{B}) = \exp(\alpha \hat{A}) \exp(\beta \hat{B}) \exp(-\alpha \beta / 2). \quad (\text{A.277})$$

8.13. Les composantes du moment conétique sont données par

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} &= \det \begin{pmatrix} \mathbf{e}_x & \mathbf{e}_y & \mathbf{e}_z \\ \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{pmatrix} \\ &= \mathbf{e}_x (\hat{y} \hat{p}_z - \hat{z} \hat{p}_y) + \mathbf{e}_y (\hat{z} \hat{p}_x - \hat{x} \hat{p}_z) + \mathbf{e}_z (\hat{x} \hat{p}_y - \hat{y} \hat{p}_x) \\ &= -\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{r}}, \end{aligned} \quad (\text{A.278})$$

car on remarque que les produits des opérateurs de position et d'impulsion concernent des composantes indépendantes qui commutent. Le signe moins vient du caractère antisymétrique du produit vectoriel.

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] \\ &= i \hbar (\hat{x} \hat{p}_y - \hat{y} \hat{p}_x) \\ &= i \hbar \hat{L}_z. \end{aligned} \quad (\text{A.279})$$

La relation d'incertitude sur la mesure simultanée des composantes \hat{L}_x et \hat{L}_y est donc

$$\Delta L_x \Delta L_y \geq \frac{\hbar}{2} |\langle L_z \rangle|. \quad (\text{A.280})$$

On ne peut donc pas mesurer simultanément deux composantes du moment angulaire.

A.8. EXERCICES SUR LE FORMALISME ET LES POSTULATS DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

8.14. Pour le hamiltonien (8.274), les équations du mouvement sont:

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{x}\rangle = \frac{\langle\hat{p}\rangle}{m} \quad (\text{A.281})$$

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{p}\rangle = -k\langle\hat{x}\rangle - c \quad (\text{A.282})$$

qui forment un système fermé pour les deux valeurs moyennes. La solution est

$$\langle\hat{x}\rangle_t = (\langle\hat{x}\rangle_0 + c/k) \cos\omega t + \frac{\langle\hat{p}\rangle_0}{m\omega} \sin\omega t - \frac{c}{k} \quad (\text{A.283})$$

$$\langle\hat{p}\rangle_t = \langle\hat{p}\rangle_0 \cos\omega t - m\omega(\langle\hat{x}\rangle_0 + c/k) \sin\omega t, \quad (\text{A.284})$$

avec $\omega = \sqrt{k/m}$.

Pour le hamiltonien (8.275), les équations du mouvement sont:

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{x}\rangle = \frac{\langle\hat{p}\rangle}{m} \quad (\text{A.285})$$

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{p}\rangle = -m\omega^2\langle\hat{x}\rangle - 2A\langle\hat{x}^{-3}\rangle, \quad (\text{A.286})$$

qui ne forment pas un système fermé pour les deux valeurs moyennes $\langle\hat{x}\rangle$ et $\langle\hat{p}\rangle$ car $\langle\hat{x}^{-3}\rangle$ apparaît aussi.

8.15. Pour un électron dans un champ électrique oscillant, les équations du mouvement sont

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{x}\rangle = \frac{\langle\hat{p}\rangle}{m} \quad (\text{A.287})$$

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{p}\rangle = -e\mathcal{E}_0 \cos\omega t \quad (\text{A.288})$$

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{H}\rangle = -(e\mathcal{E}_0\omega \sin\omega t)\langle\hat{x}\rangle. \quad (\text{A.289})$$

L'énergie de l'électron n'est pas conservée car la force dépend du temps.

8.16. On a démontré au cours que

$$\Delta A \Delta H \geq \frac{1}{2} |\langle[\hat{A}, \hat{H}]\rangle|. \quad (\text{A.290})$$

Par ailleurs, nous avons

$$i\hbar \frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle = \langle[\hat{A}, \hat{H}]\rangle, \quad (\text{A.291})$$

de sorte que

$$\Delta A \Delta H \geq \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle \right|. \quad (\text{A.292})$$

On définit

$$\tau_A = \frac{\Delta A}{|(d/dt)\langle \hat{A} \rangle|}, \quad (\text{A.293})$$

comme le temps sur lequel la valeur moyenne de l'observable \hat{A} a une variation égale à son incertitude ΔA et $\Delta H = \Delta E$ comme l'incertitude sur la mesure de l'énergie. On obtient alors une sorte de relation d'incertitude entre l'énergie et ce temps de variation de \hat{A}

$$\tau_A \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (\text{A.294})$$

- 8.17. Dans le cas de l'opérateur hamiltonien d'une particule chargée dans un champ électrique uniforme et stationnaire

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - q \mathcal{E} \hat{x}, \quad (\text{A.295})$$

on peut définir un opérateur temps comme

$$\hat{T} = -\frac{\hat{p}}{q\mathcal{E}}, \quad (\text{A.296})$$

qui est canoniquement conjugué au hamiltonien dans le sens où

$$[\hat{T}, \hat{H}] = -i\hbar \hat{I}, \quad (\text{A.297})$$

car $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$. On peut interpréter ce résultat simplement en remarquant que l'impulsion d'une particule chargée dans un champ électrique uniforme croît linéairement avec le temps qui s'écoule. La mesure de l'impulsion fournit donc une mesure du temps.

Il est à noter qu'un tel opérateur temps qui satisfait (A.297) existe seulement si le hamiltonien a un spectre continu s'étendant de $-\infty$ à $+\infty$ sans interruption d'après un théorème de von Neumann (1929). Cette propriété ne tient pas pour la plupart des systèmes quantiques où l'opérateur temps n'existe donc pas en général. Il existe ici à cause du champ électrique superposé uniforme de sorte que l'énergie potentielle n'est pas bornée inférieurement.

La relation d'incertitude entre le temps et l'énergie dans ce système particulier sera donc

$$\Delta E \Delta T \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (\text{A.298})$$

avec $\Delta E = \Delta H$.

A.9 Exercices sur les théories des perturbations

9.1. Effet Stark

D'après la théorie des perturbations indépendantes du temps sur des niveaux dégénérés, les valeurs propres de $(\hat{H}_0 + \hat{V})\phi = E\phi$ sont données au premier ordre par

$$E = E_N^{(0)} + E_N^{(1)} + \dots \quad (\text{A.299})$$

où $\hat{H}_0\phi_N = E_N^{(0)}\phi_N$ et où la correction du premier ordre $E_N^{(1)}$ est solution du problème aux valeurs propres

$$\sum_{j=1}^{d_N} V_{ij} \alpha_j = E_N^{(1)} \alpha_i \quad \text{avec} \quad V_{ij} = \langle \phi_N^{(i)} | \hat{V} | \phi_N^{(j)} \rangle \quad (\text{A.300})$$

$\phi_N^{(i)}$ ($i = 1, 2, \dots, d_N$) sont les fonctions propres du sous-espace propre correspondant à la valeur propre dégénérée $E_N^{(0)}$.

Le niveau $n = 2$ de l'atome d'hydrogène est dégénéré 4 fois. Les 4 fonctions propres sont ici $\phi_{200}, \phi_{210}, \phi_{21\pm 1}$. La perturbation due au champ électrique est $\hat{V} = e\mathcal{E}z$ avec $z = r \cos \theta$. La matrice de perturbation est donc

$$V_{ij} = e \mathcal{E} \langle i | z | j \rangle \quad (\text{A.301})$$

où $i, j = 200, 210, 21 + 1, 21 - 1$.

De nombreux éléments de cette matrice s'annulent pour différentes raisons de symétrie. Tout d'abord

$$\langle nlm | z | nl'm' \rangle = \int dr r^3 R_{nl'} R_{nl} \int d\cos \theta \cos \theta \Theta_{l'm'} \Theta_{lm} \int d\phi e^{i(m'-m)\phi} \propto \delta_{m'm} \quad (\text{A.302})$$

de sorte que seuls les éléments de matrices entre la même valeur du nombre quantique magnétique sont non nuls. Cette propriété vient de la symétrie cylindrique du système autour de l'axe du champ électrique qui peut être choisi comme l'axe de quantification de \hat{L}_z , de sorte que le nombre quantique magnétique m reste une constante du mouvement.

Ensuite tous les éléments diagonaux sont nuls car le moment dipolaire électrique z est impair sous la réflexion $z \rightarrow -z$ alors que les densités de probabilité $|\phi_{nlm}(x, y, z)|^2$ sont paires

$$\langle nlm | z | nlm \rangle \propto \int_0^\pi d\cos \theta \cos \theta [\Theta_{lm}(\cos \theta)]^2 = \int_{-1}^{+1} d\xi \xi [\Theta_{lm}(\xi)]^2 = 0 \quad (\text{A.303})$$

Les seuls éléments de matrice non nuls sont donc

$$\begin{aligned}
 \langle 200|z|210\rangle &= \langle 210|z|200\rangle \\
 &= \frac{1}{16\pi a_0^4} \int d^3r r^2 \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \exp(-r/a_0) \cos^2 \theta \\
 &= \frac{1}{16\pi a_0^4} \int_0^\infty dr r^4 \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \exp(-r/a_0) 2\pi \int_{-1}^{+1} d\xi \xi^2 \\
 &= \frac{a_0}{12} \int_0^\infty dx x^4 \left(1 - \frac{x}{2}\right) \exp(-x) \\
 &= -3 a_0
 \end{aligned} \tag{A.304}$$

où nous avons posé $\xi = \cos \theta$, $x = r/a_0$, et utilisé $\int d\phi = 2\pi$.

La matrice de perturbation se réduit donc à une matrice 2×2 entre les états $|200\rangle$ et $|210\rangle$. Au premier ordre, les états $|21 \pm 1\rangle$ sont inchangés. Par conséquent, le problème aux valeurs propres est donc

$$\begin{pmatrix} -E^{(1)} & -3ea_0\mathcal{E} \\ -3ea_0\mathcal{E} & -E^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = 0 \tag{A.305}$$

dont les valeurs propres sont $E^{(1)} = \pm 3ea_0\mathcal{E}$.

Les états propres perturbés au premier ordre sont donc

$$E = E_2^{(0)} + 3ea_0\mathcal{E} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{200} - \phi_{210}) \tag{A.306}$$

$$E = E_2^{(0)} \quad \phi_{21+1}, \phi_{21-1} \tag{A.307}$$

$$E = E_2^{(0)} - 3ea_0\mathcal{E} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{200} + \phi_{210}) \tag{A.308}$$

On remarque que l n'est plus un bon nombre quantique alors que m reste un bon nombre quantique. En effet, le champ électrique a brisé la symétrie sphérique mais préserve toujours la symétrie cylindrique autour de l'axe z qui est l'axe de quantification de m , c'est-à-dire que $[\hat{L}_x, \hat{H}] \neq 0$, $[\hat{L}_y, \hat{H}] \neq 0$, mais $[\hat{L}_z, \hat{H}] = 0$.

9.2. Règle de sélection

Lorsque l'atome d'hydrogène est dans un champ électromagnétique oscillant et polarisé il est soumis à une perturbation de la forme

$$\hat{V}(t) = \hat{v} e^{-i\omega t} + \hat{v}^\dagger e^{i\omega t} \quad \text{avec} \quad \hat{v} = \frac{1}{2} e \mathcal{E}_0 \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} \tag{A.309}$$

D'après la règle d'or de Fermi, le taux de transitions entre états liés de l'atome d'hydrogène lors de l'absorption d'un photon $\hbar\omega$:

$$(nlm) + \hbar\omega \rightarrow (n'l'm') \tag{A.310}$$

est donné par la règle d'or de Fermi:

$$W_{nlm \rightarrow n'l'm'} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e\mathcal{E}_0}{2} \right)^2 |\langle n'l'm' | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | nlm \rangle|^2 \delta(E_{n'}^{(0)} - E_n^{(0)} - \hbar\omega) \quad (\text{A.311})$$

Comme

$$\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} = \left(\epsilon_x \sin \theta \cos \phi + \epsilon_y \sin \theta \sin \phi + \epsilon_z \cos \theta \right) r \quad (\text{A.312})$$

et que

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad (\text{A.313})$$

nous obtenons

$$\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left(\epsilon_z Y_{1,0} + \frac{-\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{1,+1} + \frac{\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{1,-1} \right) \quad (\text{A.314})$$

L'élément de matrice donnant le taux de transition est donc proportionnel à

$$\begin{aligned} & \int d\Omega Y_{l'm'}^* \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}}{r} Y_{lm} \\ &= \int d\Omega Y_{l'm'}^* \left(\epsilon_z Y_{1,0} + \frac{-\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{1,+1} + \frac{\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{1,-1} \right) Y_{lm} \\ &= \epsilon_z \int d\Omega Y_{l'm'}^* Y_{1,0} Y_{lm} \\ &+ \frac{-\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} \int d\Omega Y_{l'm'}^* Y_{1,+1} Y_{lm} \\ &+ \frac{\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} \int d\Omega Y_{l'm'}^* Y_{1,-1} Y_{lm} \end{aligned} \quad (\text{A.315})$$

On utilise ici la relation de composition des harmoniques sphériques appliquée aux deux dernières harmoniques sphériques de chaque terme

$$\begin{aligned} Y_{1\mu}(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) &= \sum_{L=|l-1|}^{l+1} \sum_{M=-L}^{+L} \sqrt{\frac{3(2l+1)}{4\pi(2L+1)}} \langle l, 0; 1, 0 | L, 0 \rangle \\ &\times \langle l, m; 1, \mu | L, M \rangle Y_{L,M}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (\text{A.316})$$

avec $\mu = 0, \pm 1$. Les différents termes sont donc

$$\begin{aligned}
\int d\Omega Y_{l'm'}^* Y_{1\mu} Y_{lm} &= \sum_{L=|l-1|}^{l+1} \sum_{M=-L}^{+L} \sqrt{\frac{3(2l+1)}{4\pi(2L+1)}} \langle l, 0; 1, 0 | L, 0 \rangle \\
&\quad \times \langle l, m; 1, \mu | L, M \rangle \int d\Omega Y_{l'm'}^* Y_{L,M} \\
&= \sum_{L=|l-1|}^{l+1} \sum_{M=-L}^{+L} \sqrt{\frac{3(2l+1)}{4\pi(2L+1)}} \langle l, 0; 1, 0 | L, 0 \rangle \\
&\quad \times \langle l, m; 1, \mu | L, M \rangle \delta_{l'L} \delta_{m'M}
\end{aligned} \tag{A.317}$$

où l'on a utilisé l'orthonormalité des harmoniques sphériques. Etant donnée que les coefficients de Clebsch-Gordan sont non nuls lorsque $M = m + \mu$, on peut conclure que les éléments de matrice susceptibles d'être non nuls sont ceux pour lesquels

$$|l - 1| \leq l' \leq l + 1, \quad \text{et} \quad m' = m + 1, m, m - 1 \tag{A.318}$$

On en déduit la règle de sélection

$$\text{si } l \geq 1, \quad \Delta l = 0, \pm 1 \tag{A.319}$$

$$\text{si } l = 0, \quad \Delta l = +1 \tag{A.320}$$

avec $\Delta l = l' - l$. De plus, la polarisation du photon détermine $\Delta m = m' - m$ selon le tableau suivant:

$$\epsilon_z \longrightarrow \Delta m = 0 \tag{A.321}$$

$$\frac{\epsilon_x \mp i\epsilon_y}{\sqrt{2}} \longrightarrow \Delta m = \pm 1 \tag{A.322}$$

On remarquera que le raisonnement précédent donne les transitions possibles. Certaines de ces transitions peuvent avoir un taux très faible si l'intégrale sur les fonctions d'onde radiales est très petite.

Le fait que le moment cinétique de l'atome ne peut changer que par valeurs entières lors de l'absorption d'un photon est relié au fait que le spin du photon est égal à $s = 1$.

A.10 Exercices sur les systèmes de plusieurs particules discernables

10.1. Les positions relatives des atomes d'hydrogène vis-à-vis de l'atome d'oxygène et la position du centre de masse sont définies par

$$\hat{\rho}_1 \equiv \hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_3 \quad (\text{A.323})$$

$$\hat{\rho}_2 \equiv \hat{\mathbf{r}}_2 - \hat{\mathbf{r}}_3 \quad (\text{A.324})$$

$$\hat{\mathbf{R}} \equiv \frac{1}{M} [m_{\text{H}}(\hat{\mathbf{r}}_1 + \hat{\mathbf{r}}_2) + m_{\text{O}}\hat{\mathbf{r}}_3] \quad (\text{A.325})$$

et les impulsions correspondantes par

$$\hat{\pi}_1 \equiv \hat{\mathbf{p}}_1 - \frac{m_{\text{H}}}{M}(\hat{\mathbf{p}}_1 + \hat{\mathbf{p}}_2 + \hat{\mathbf{p}}_3) \quad (\text{A.326})$$

$$\hat{\pi}_2 \equiv \hat{\mathbf{p}}_2 - \frac{m_{\text{H}}}{M}(\hat{\mathbf{p}}_1 + \hat{\mathbf{p}}_2 + \hat{\mathbf{p}}_3) \quad (\text{A.327})$$

$$\hat{\mathbf{P}} \equiv \hat{\mathbf{p}}_1 + \hat{\mathbf{p}}_2 + \hat{\mathbf{p}}_3 \quad (\text{A.328})$$

où $M = 2m_{\text{H}} + m_{\text{O}}$ est la masse totale. Ces grandeurs vérifient les relations de commutation canoniques (10.124). Avec ces nouvelles variables, le hamiltonien devient

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\pi}_1^2}{2m_{\text{H}}} + \frac{\hat{\pi}_2^2}{2m_{\text{H}}} + \frac{(\hat{\pi}_1 + \hat{\pi}_2)^2}{2m_{\text{O}}} + V(\|\hat{\rho}_1 - \hat{\rho}_2\|, \hat{\rho}_2, \hat{\rho}_1) \quad (\text{A.329})$$

où le premier terme représente le hamiltonien du centre de masse et les suivants le hamiltonien des mouvements internes de la molécule.

10.2. a. La position relative et celle du centre de masse sont définies par

$$\hat{\mathbf{r}} \equiv \hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2 \quad (\text{A.330})$$

$$\hat{\mathbf{R}} \equiv \frac{1}{M} (m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2) \quad (\text{A.331})$$

et les impulsions correspondantes par

$$\hat{\mathbf{p}} \equiv \frac{m_2 \hat{\mathbf{p}}_1 - m_1 \hat{\mathbf{p}}_2}{M} \quad (\text{A.332})$$

$$\hat{\mathbf{P}} \equiv \hat{\mathbf{p}}_1 + \hat{\mathbf{p}}_2 \quad (\text{A.333})$$

avec la masse totale $M = m_1 + m_2$. En termes de ces nouvelles variables et de la masse réduite $\mu = m_1 m_2 / M$, le hamiltonien s'écrit

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + \frac{k}{2} \hat{\mathbf{r}}^2 - q \mathcal{E} \hat{z} \quad (\text{A.334})$$

où le premier terme représente le hamiltonien du centre de masse et les suivants le hamiltonien du mouvement relatif.

- b. Après avoir formé un carré parfait avec la coordonnée \hat{z} , ce hamiltonien devient

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + \frac{k}{2} \left(\hat{\mathbf{r}} - \frac{q\mathcal{E}}{k} \mathbf{e}_z \right)^2 - \frac{(q\mathcal{E})^2}{2k} \quad (\text{A.335})$$

Le hamiltonien du mouvement relatif est celui d'un oscillateur harmonique à trois dimensions dont le centre attractif est situé au point d'équilibre $\mathbf{r}_0 = (q\mathcal{E}/k) \mathbf{e}_z$.

A.11 Exercices sur les oscillateurs harmoniques

11.1. Nous trouvons

$$\langle n' | \hat{N} | n \rangle = \langle n' | \hat{a}^\dagger \hat{a} | n \rangle = \sqrt{n} \langle n' | \hat{a}^\dagger | n-1 \rangle = n \langle n' | n \rangle = n \delta_{n'n} \quad (\text{A.336})$$

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 4 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{A.337})$$

Comme $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{N} + 1/2)$ et que, par ailleurs, $|n\rangle$ sont les vecteurs propres du hamiltonien, nous obtenons directement

$$\langle n' | \hat{H} | n \rangle = \hbar\omega(n + 1/2) \delta_{n'n} \quad (\text{A.338})$$

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \hbar\omega/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 3\hbar\omega/2 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 5\hbar\omega/2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 7\hbar\omega/2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 9\hbar\omega/2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{A.339})$$

$$\langle n' | \hat{a} | n \rangle = \sqrt{n} \langle n' | n-1 \rangle = \sqrt{n} \delta_{n',n-1} \quad (\text{A.340})$$

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{4} & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{A.341})$$

$$\langle n' | \hat{a}^\dagger | n \rangle = \sqrt{n+1} \langle n' | n+1 \rangle = \sqrt{n+1} \delta_{n',n+1} \quad (\text{A.342})$$

$$a^\dagger = a^T = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{4} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{A.343})$$

$$\langle n' | \hat{x} | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \langle n' | \hat{a} + \hat{a}^\dagger | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \left(\sqrt{n} \delta_{n',n-1} + \sqrt{n'} \delta_{n'-1,n} \right) \quad (\text{A.344})$$

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \sqrt{4} & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{4} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{A.345})$$

$$\langle n' | \hat{p}_x | n \rangle = i\sqrt{\frac{\mu\hbar\omega}{2}} \langle n' | \hat{a}^\dagger - \hat{a} | n \rangle = i\sqrt{\frac{\mu\hbar\omega}{2}} \left(\sqrt{n'} \delta_{n'-1,n} - \sqrt{n} \delta_{n',n-1} \right) \quad (\text{A.346})$$

$$p_x = i\sqrt{\frac{\mu\hbar\omega}{2}} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & -\sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{3} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & -\sqrt{4} & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{4} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{A.347})$$

Comme $k = \mu\omega^2$, nous avons

$$\begin{aligned} \langle n' | \hat{V} | n \rangle &= \frac{k}{2} \langle n' | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2 | n \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} \langle n' | \hat{a}^2 + \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger \hat{a}^2 | n \rangle \\ &= \frac{k}{2} \left[\sqrt{n(n-1)} \delta_{n',n-2} + (2n+1) \delta_{n',n} + \sqrt{n'(n'-1)} \delta_{n'-2,n} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.348})$$

$$v = \frac{k}{2} x^2 = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 3 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{2} & 0 & 5 & 0 & \sqrt{12} & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{6} & 0 & 7 & 0 & \sqrt{20} & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{12} & 0 & 9 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{20} & 0 & 11 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{A.349})$$

Pour vérifier la relation de commutation de Heisenberg en représentation matricielle, il ne faut pas oublier que les matrices sont infinies et qu'une troncature des matrices infinies en des matrices finies va introduire une erreur sur les bords des matrices. Dans le cas des matrices de position et d'impulsion qui ont une forme régulière avec beaucoup d'éléments nuls, il est facile de corriger cette erreur. On obtient

$$\mathbf{x} \mathbf{p}_x = \frac{i\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -\sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & -\sqrt{6} & 0 & \dots \\ \sqrt{2} & 0 & 1 & 0 & -\sqrt{12} & \dots \\ 0 & \sqrt{6} & 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{12} & 0 & 1 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{A.350})$$

$$\mathbf{p}_x \mathbf{x} = \frac{i\hbar}{2} \begin{pmatrix} -1 & 0 & -\sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & -1 & 0 & -\sqrt{6} & 0 & \dots \\ \sqrt{2} & 0 & -1 & 0 & -\sqrt{12} & \dots \\ 0 & \sqrt{6} & 0 & -1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{12} & 0 & -1 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{A.351})$$

Par conséquent, nous vérifions

$$\mathbf{x} \mathbf{p}_x - \mathbf{p}_x \mathbf{x} = i \hbar \mathbf{1}. \quad (\text{A.352})$$

- 11.2. Les incertitudes sur les mesures de \hat{x} et de \hat{p}_x pour un oscillateur harmonique dans ses états propres $\{|n\rangle\}$ sont définies par

$$\Delta_n x = \sqrt{\langle n|\hat{x}^2|n\rangle - \langle n|\hat{x}|n\rangle^2} \quad \Delta_n p_x = \sqrt{\langle n|\hat{p}_x^2|n\rangle - \langle n|\hat{p}_x|n\rangle^2} \quad (\text{A.353})$$

D'après l'exercice 11.1, on a

$$\langle n|\hat{x}|n\rangle = 0 \quad \langle n|\hat{x}^2|n\rangle = \frac{\hbar}{\mu\omega}(n+1/2) \quad (\text{A.354})$$

$$\langle n|\hat{p}_x|n\rangle = 0 \quad \langle n|\hat{p}_x^2|n\rangle = \hbar\mu\omega(n+1/2) \quad (\text{A.355})$$

En conséquence,

$$\Delta_n x = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}(n+1/2)} \quad \Delta_n p_x = \sqrt{\hbar\mu\omega(n+1/2)} \quad (\text{A.356})$$

et le produit des incertitudes vaut

$$\Delta_n x \Delta_n p_x = \hbar(n+1/2) \geq \hbar/2 \quad (\text{A.357})$$

où l'inégalité constitue la relation d'incertitude de Heisenberg. On observe que la relation d'incertitude est toujours vérifiée comme il se doit pour tous les états propres $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Le minimum d'incertitude est atteint pour l'état fondamental de l'oscillateur harmonique quand $n = 0$

$$\Delta_0 x \Delta_0 p_x = \hbar/2 \quad (\text{A.358})$$

Une conséquence en est que la fonction d'onde de l'état fondamental est gaussienne (voir le début du cours). On retrouve ainsi le résultat attendu par la résolution de l'équation de Schrödinger que la fonction d'onde du fondamental est gaussienne.

11.3. L'opérateur hamiltonien de l'oscillateur harmonique est

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} \left(-\frac{d^2}{dq^2} + q^2 \right) \quad (\text{A.359})$$

Les fonctions propres sont solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\hat{H} \varphi_n(q) = E_n \varphi_n(q) \quad (\text{A.360})$$

où les valeurs propres sont $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Par conséquent, les fonctions propres obéissent à l'équation différentielle du second ordre suivante

$$\frac{d^2\varphi_n}{dq^2} + (2n + 1 - q^2) \varphi_n = 0 \quad (\text{A.361})$$

Ces fonctions propres sont de la forme

$$\varphi_n(q) = \mathcal{N}_n H_n(q) \exp(-q^2/2) \quad \mathcal{N}_n = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} \quad (\text{A.362})$$

où $H_n(q)$ sont les polynômes de Hermite et \mathcal{N}_n des constantes de normalisation. On doit introduire les fonctions propres (A.362) dans l'équation (A.361) pour obtenir l'équation différentielle à laquelle les polynômes de Hermite obéissent. On a

$$\frac{d}{dq}\varphi_n(q) = \mathcal{N}_n \exp(-q^2/2) \left[\frac{d}{dq}H_n(q) - q H_n(q) \right] \quad (\text{A.363})$$

$$\frac{d^2}{dq^2}\varphi_n(q) = \mathcal{N}_n \exp(-q^2/2) \left[\frac{d^2}{dq^2}H_n(q) - 2q \frac{d}{dq}H_n(q) + (q^2 - 1) H_n(q) \right] \quad (\text{A.364})$$

Introduisant ces dérivées dans l'équation (A.361) et éliminant le facteur commun

$\mathcal{N}_n \exp(-q^2/2)$, nous obtenons l'équation différentielle du second ordre suivante pour les polynômes de Hermite

$$\frac{d^2 H_n}{dq^2} - 2 q \frac{dH_n}{dq} + 2 n H_n = 0 \quad (\text{A.365})$$

- 11.4. En représentation de position, l'opérateur de création est $\hat{a}^\dagger = (1/\sqrt{2})(q - d/dq)$. La relation $\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$ s'écrit donc en représentation de position comme

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(q - \frac{d}{dq} \right) \varphi_n = \sqrt{n+1} \varphi_{n+1} \quad (\text{A.366})$$

puisque $\varphi_n(q) = \langle q|n\rangle$. En introduisant la forme (A.362) des fonctions propres et en utilisant l'équation (A.363) de l'exercice 11.3 nous obtenons

$$\frac{dH_n}{dq} = 2 q H_n - H_{n+1} \quad (\text{A.367})$$

car $\mathcal{N}_n/\mathcal{N}_{n+1} = \sqrt{2(n+1)}$.

- 11.5. Si on évalue la relation $\hat{q} = (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)/\sqrt{2}$ entre le bra $\langle q|$ et le ket $|n\rangle$, nous obtenons

$$\langle q|\hat{q}|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle q|\hat{a} + \hat{a}^\dagger|n\rangle \quad (\text{A.368})$$

En représentation de position et en utilisant $\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$, et $\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$, cette relation devient

$$q\varphi_n(q) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{n} \varphi_{n-1}(q) + \sqrt{n+1} \varphi_{n+1}(q) \right] \quad (\text{A.369})$$

D'après la forme (A.362) des fonctions propres donnée à l'exercice 11.3, on obtient la relation de récurrence

$$H_{n+1} = 2 q H_n - 2 n H_{n-1}, \quad (\text{A.370})$$

car $\mathcal{N}_{n+1}/\mathcal{N}_n = 1/\sqrt{2(n+1)}$ et $\mathcal{N}_{n-1}/\mathcal{N}_n = \sqrt{2n}$.

- 11.6. En représentation d'impulsion $\hat{q} = id/dp$ et $\hat{p} = p$ de sorte que le hamiltonien et les opérateurs de création et d'annihilation de l'oscillateur harmonique y deviennent

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} \left(p^2 - \frac{d^2}{dp^2} \right) \quad (\text{A.371})$$

$$\hat{a} = \frac{i}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{dp} + p \right) \quad \hat{a}^\dagger = \frac{i}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{dp} - p \right) \quad (\text{A.372})$$

L'état fondamental est défini par

$$\hat{a} |0\rangle = 0 \quad (\text{A.373})$$

et les états excités par

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{a}^{\dagger n} |0\rangle \quad (\text{A.374})$$

En représentation d'impulsion, les fonctions propres sont $\tilde{\varphi}_n(p) = \langle p | n \rangle$. On remarque qu'elles sont les transformées de Fourier des fonctions propres $\varphi_n(q)$. L'équation pour la fonction propre du fondamentale est donc

$$\left(\frac{d}{dp} + p \right) \tilde{\varphi}_0(p) = 0 \quad (\text{A.375})$$

qui admet pour solution normalisée la gaussienne suivante

$$\tilde{\varphi}_0(p) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \exp(-p^2/2) \quad (\text{A.376})$$

Les fonctions propres des états excités sont

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}_n(p) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left[\frac{i}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{dp} - p \right) \right]^n \tilde{\varphi}_0(p) \\ &= \frac{(-i)^n}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} \left(p - \frac{d}{dp} \right)^n \exp(-p^2/2) \\ &= \frac{(-i)^n}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} \exp(-p^2/2) \left[e^{p^2} \left(-\frac{d}{dp} \right)^n e^{-p^2} \right] \\ &= \frac{(-i)^n}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} \exp(-p^2/2) H_n(p) \end{aligned} \quad (\text{A.377})$$

On retrouve donc les mêmes fonctions propres qu'en représentation de position à un facteur près. Ceci n'est pas étonnant si on observe que le hamiltonien en représentation de position est le même qu'en représentation d'impulsion après échange de la position et de l'impulsion $q \leftrightarrow p$. En effet, l'énergie d'un oscillateur harmonique croît de manière quadratique avec la position et avec l'impulsion.

- 11.7. L'expérience de Franck et Hertz sur la molécule diatomique CO ($m_C = 12 m_u$ et $m_0 = 15.995 m_u$) montre une progression d'états quantiques de vibration qui sont également espacés d'environ $\Delta E = 0.26$ eV. On fait l'hypothèse que cette molécule est un système à deux particules (les deux

noyaux) évoluant dans un potentiel effectif dû au mouvement rapide des électrons. L'égale énergie entre les niveaux quantiques suggère que l'on puisse modéliser le système comme un oscillateur harmonique de pulsation ou fréquence angulaire égale à

$$\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} = 3.95 \times 10^{14} \text{ rad sec}^{-1} \quad (\text{A.378})$$

et de masse réduite

$$\mu = (m_{\text{C}}^{-1} + m_{\text{O}}^{-1})^{-1} = 6.86 m_u = 1.14 \times 10^{-26} \text{ kg} \quad (\text{A.379})$$

La constante de rappel est donc

$$k = \mu \omega^2 = 1780 \text{ kg sec}^{-2} \quad (\text{A.380})$$

La force à exercer pour étendre un ressort macroscopique de même constante de rappel sur une distance x est égale à $F = kx$. Supposons que notre force maximum corresponde à porter un poids de 50 kg dans le champ de gravitation terrestre, soit $F \simeq 500 \text{ N}$. Nous pourrions donc étendre ce ressort macroscopique sur une distance d'environ $x = F/k \simeq 28 \text{ cm}$. Ce serait un ressort macroscopique assez mou. Il est néanmoins à remarquer que la molécule se briserait dès qu'elle serait étendue sur une distance de quelques Å.

Supposons un fil de 1 mm^2 de section composer de fibres séparées d'environ 3 \AA et composées d'atomes tenant ensemble par des liaisons de même constante de rappel. Sur sa section de 1 mm^2 , il y a environ 10^{12} fibres. Si une force F s'exerce aux extrémités, les atomes consécutifs le long des fibrent se séparent d'une distance $x = 10^{-12}F/k \simeq 3 \times 10^{-3} \text{ \AA}$. Dans ces conditions, la séparation est beaucoup plus petite que la séparation nécessaire à briser la fibre de sorte que l'approximation harmonique est acceptable. Si le fil a une longueur totale de 1 m, on trouve environ 3.3×10^9 liaisons entre paires d'atomes consécutifs sur chaque fibre. Chacune s'étire sur une distance x de sorte que les extrémités du fil se séparent d'une distance $X \simeq 3.3 \times 10^9 x = 3.3 \times 10^{-3} F/k \simeq 1 \text{ mm}$ pour $F \simeq 500 \text{ N}$, ce qui est l'ordre de grandeur des étirements observés.

- 11.8. Le hamiltonien d'une chaîne harmonique de N atomes à une dimension est donné par

$$\hat{H} = \sum_{l=1}^N \left[\frac{\hat{p}_l^2}{2m} + \frac{\kappa_0}{2} \hat{x}_l^2 + \frac{\kappa}{2} (\hat{x}_l - \hat{x}_{l+1})^2 \right]. \quad (\text{A.381})$$

Les équations du mouvement pour les valeurs moyennes des positions $\langle \hat{x}_l \rangle$ et des impulsions $\langle \hat{p}_l \rangle$ sont

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{x}_l \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{x}_l, \hat{H}] \rangle = \frac{1}{m} \langle \hat{p}_l \rangle \quad (\text{A.382})$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p}_l \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{p}_l, \hat{H}] \rangle = -\kappa_0 \langle \hat{x}_l \rangle - \kappa (-\langle x_{l+1} \rangle + 2\langle \hat{x}_l \rangle - \langle x_{l-1} \rangle) \quad (\text{A.383})$$

Par conséquent,

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{x}_l \rangle = -\kappa_0 \langle \hat{x}_l \rangle - \kappa (-\langle x_{l+1} \rangle + 2\langle \hat{x}_l \rangle - \langle x_{l-1} \rangle) \quad (\text{A.384})$$

Si on introduit

$$\langle \hat{x}_l \rangle \sim \exp(ikl) \exp(i\omega t), \quad (\text{A.385})$$

où k est un paramètre appelé nombre d'onde dans l'équation du mouvement, on obtient

$$-m\omega^2 = -\kappa_0 - \kappa (-e^{ik} + 2 - e^{-ik}) \quad (\text{A.386})$$

c'est-à-dire

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa_0}{m} + 4\frac{\kappa}{m} \sin^2 \frac{k}{2}} \quad (\text{A.387})$$

La condition aux bords implique que $k = 2\pi j/N$ avec $0 \leq k \leq 2\pi$ ou, de manière équivalente, $-\pi \leq k \leq +\pi$. Comme on connaît les fréquences des modes de vibration de ce système harmonique on peut en déduire directement que son hamiltonien est

$$\hat{H} = \sum_j \hbar\omega(k_j) (\hat{N}_j + 1/2) \quad (\text{A.388})$$

où \hat{N}_j est l'opérateur qui compte le nombre de quanta dans le mode de vibration d'indice j . Il y a N tels modes de vibrations. Les états propres du hamiltonien sont donc

$$|n_1, n_2, \dots, n_N\rangle = |n_1\rangle \otimes \dots \otimes |n_N\rangle \quad (\text{A.389})$$

avec $n_j = 0, 1, 2, 3, \dots$. Les énergies propres correspondantes sont

$$E_{n_1 n_2 \dots n_N} = \sum_j \hbar\omega(k_j) (n_j + 1/2) \quad (\text{A.390})$$

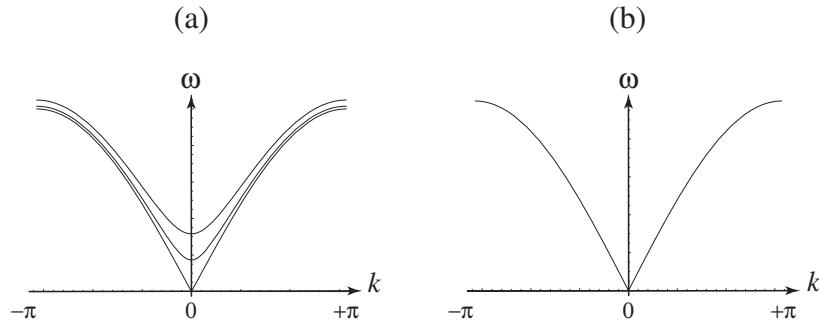


Fig. A.4. (a) Relation de dispersion des ondes se propageant le long de la chaîne harmonique pour différentes valeurs de κ_0 . (b) Relation de dispersion pour la chaîne avec $\kappa_0 = 0$.

La relation de dispersion $\omega = \omega(k)$ des modes propres de vibration est représentée sur la figure A.4. Lorsque la longueur d'onde augmente indéfiniment la fréquence tend vers $\omega = \sqrt{\kappa_0/m}$, ce qui est correspond à une vibration uniforme de la chaîne autour de ses positions d'équilibre $x_l = 0$. Ceci a son origine dans les termes en $(1/2)\kappa_0\hat{x}_l^2$. Lorsque $\kappa_0 = 0$, il n'y a plus de force de rappel vers les positions privilégiées $x_l = 0$ de sorte que le système et son hamiltonien sont alors invariants sous le groupe des translations spatiales continues $\hat{x}_l \rightarrow \hat{x}_l + a$. Dans ce cas, un déplacement uniforme de tous les atomes ne coûte pas d'énergie et on doit s'attendre à ce que la fréquence des modes de vibration s'annule lorsque la longueur d'onde augmente indéfiniment dans un système infini ($N = \infty$). Ce résultat est très général et est appelé le théorème de Goldstone. Le modèle simple du présent exercice illustre ce théorème. En effet, lorsque $\kappa_0 = 0$, la relation de dispersion devient

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \left| \sin \frac{k}{2} \right| \quad (\text{A.391})$$

qui s'annule bien lorsque $k \rightarrow 0$, en accord avec le théorème de Goldstone.

Lorsque $\kappa_0 = 0$, ce système est un modèle de solide harmonique à une dimension. Les modes de vibration sont alors les modes acoustiques. Les quanta de ces modes acoustiques sont appelés les phonons. Si l'on connaît la relation de dispersion des modes acoustiques on peut en déduire la vitesse du son d'après

$$v_s = \frac{\partial \omega}{\partial k}(k=0) = \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \quad (\text{A.392})$$

Lorsque la longueur d'onde est grande la fréquence s'annule donc comme $\omega = v_s k + \mathcal{O}(k^2)$ avec $v_s \neq 0$ en accord avec la relation de dispersion de l'acoustique macroscopique.

11.9 Les valeurs propres d'énergie de l'opérateur hamiltonien (10.183) sont données par

$$E_{\mathbf{P}n_x n_y n_z} = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \hbar\omega \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) - \frac{(q\mathcal{E})^2}{2k} \quad \text{avec} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{A.393})$$

en termes des impulsions du centre de masse $\mathbf{P} \in \mathbb{R}^3$ et des nombres de quanta $(n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{N}^3$. Les fonctions propres correspondantes s'écrivent

$$\Phi_{\mathbf{P}n_x n_y n_z}(\mathbf{R}, x, y, z) = \frac{e^{-i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \frac{1}{\alpha^{3/2}} \varphi_{n_x} \left(\frac{x}{\alpha} \right) \varphi_{n_y} \left(\frac{y}{\alpha} \right) \varphi_{n_z} \left(\frac{z - z_0}{\alpha} \right) \quad (\text{A.394})$$

en termes de fonctions propres (11.88) de l'oscillateur harmonique à une dimension et des constantes

$$\alpha = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{k}} \quad \text{et} \quad z_0 = \frac{q\mathcal{E}}{k} \quad (\text{A.395})$$

A.12 Exercices sur le moment cinétique orbital

12.1. a. Si $l = 1$, les trois composantes du moment cinétique sont représentées par les matrices suivantes dans la base $\{|+1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle\}$:

$$\mathsf{L}_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.396})$$

$$\mathsf{L}_y = \frac{i\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.397})$$

$$\mathsf{L}_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.398})$$

de sorte que l'opérateur hamiltonien est donné par

$$\mathsf{H} = \frac{\omega_0}{\hbar} (\mathsf{L}_x^2 - \mathsf{L}_y^2) = \hbar\omega_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.399})$$

Les états stationnaires et leurs énergies sont alors

$$|E_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad E_+ = \hbar\omega_0 \quad (\text{A.400})$$

$$|E_0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad E_0 = 0 \quad (\text{A.401})$$

$$|E_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad E_- = -\hbar\omega_0 \quad (\text{A.402})$$

- b. Partant de la condition initiale $|\psi(0)\rangle = |+1\rangle$, le vecteur d'état à l'instant t vaut

$$|\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} \cos \omega_0 t \\ 0 \\ -i \sin \omega_0 t \end{pmatrix} \quad (\text{A.403})$$

Les probabilités d'observer les valeurs propres de \hat{L}_z valent donc respectivement

$$|\langle +1 | \psi(t) \rangle|^2 = \cos^2 \omega_0 t \quad (\text{A.404})$$

$$|\langle 0 | \psi(t) \rangle|^2 = 0 \quad (\text{A.405})$$

$$|\langle -1 | \psi(t) \rangle|^2 = \sin^2 \omega_0 t \quad (\text{A.406})$$

- c. Les valeurs moyennes des composantes du moment cinétique sont alors données par

$$\langle \hat{L}_x \rangle_t = 0 \quad (\text{A.407})$$

$$\langle \hat{L}_y \rangle_t = 0 \quad (\text{A.408})$$

$$\langle \hat{L}_z \rangle_t = \hbar \cos 2\omega_0 t \quad (\text{A.409})$$

Ce vecteur oscille en restant parallèle à l'axe Oz .

12.2. L'opérateur hamiltonien est ici donné par la matrice suivante

$$H = A \mathbb{L}_x^2 + B \mathbb{L}_y^2 + C \mathbb{L}_z^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} \frac{A+B}{2} + C & 0 & \frac{A-B}{2} \\ 0 & A+B & 0 \\ \frac{A-B}{2} & 0 & \frac{A+B}{2} + C \end{pmatrix} \quad (\text{A.410})$$

Les états stationnaires et leurs énergies sont alors

$$|E_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad E_+ = \hbar^2(A + C) \quad (\text{A.411})$$

$$|E_0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad E_0 = \hbar^2(A + B) \quad (\text{A.412})$$

$$|E_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad E_- = \hbar^2(B + C) \quad (\text{A.413})$$

A.13 Exercices sur la particule dans un potentiel central

13.1. Comme $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, nous avons

$$\phi = \phi_{100}(r) \propto \exp(-r/a_0) = \exp(-\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}/a_0) \quad (\text{A.414})$$

En dérivant, nous avons

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \frac{x}{r} \quad (\text{A.415})$$

et de même pour y et z . Par conséquent,

$$\partial_x \phi = -\frac{x}{a_0 r} \exp(-r/a_0) \quad (\text{A.416})$$

$$\partial_x^2 \phi = \exp(-r/a_0) \left(\frac{x^2}{a_0^2 r^2} - \frac{1}{a_0 r} + \frac{x^2}{a_0 r^3} \right) \quad (\text{A.417})$$

dont on tire que

$$\partial_x^2 \phi + \partial_y^2 \phi + \partial_z^2 \phi = \exp(-r/a_0) \left(\frac{1}{a_0^2} - \frac{2}{a_0 r} \right) \quad (\text{A.418})$$

En remplaçant dans l'équation de Schrödinger, on obtient

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{a_0^2} - \frac{2}{a_0 r} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E \quad (\text{A.419})$$

En identifiant les coefficients des termes en r^0 et en r^{-1} , on a respectivement

$$E = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \quad (\text{A.420})$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2 m} \quad (\text{A.421})$$

en accord avec la valeur attendue du rayon de Bohr a_0 et de l'énergie du fondamental

$$E = -\frac{1}{2} \frac{e^4 m}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \quad (\text{A.422})$$

- 13.2. Dans un état stationnaire $\phi_{nlm}(\mathbf{r})$ de l'atome d'hydrogène, la densité de probabilité de trouver l'électron près du noyau est

$$|\phi_{nlm}(\mathbf{r} = 0)|^2 = [R_{nl}(r = 0)]^2 |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \quad (\text{A.423})$$

Comme nous savons que la fonction d'onde radiale s'annule toujours comme $R_{nl}(r) \sim r^l$ pour $r \rightarrow 0$ lorsque le moment cinétique orbital est l , nous pouvons conclure que la densité de probabilité est toujours nulle si $l = 1, 2, 3, \dots$. Elle est non nulle seulement lorsque $l = 0$ car $Y_{00}(\theta, \phi) = 1/\sqrt{4\pi}$ est non nulle aussi:

$$|\phi_{n00}(\mathbf{r} = 0)|^2 = [R_{n0}(r = 0)]^2 |Y_{00}(\theta, \phi)|^2 = \frac{1}{4\pi} [R_{n0}(r = 0)]^2 \neq 0 \quad (\text{A.424})$$

L'électron a donc une densité de probabilité non nulle de se trouver près du noyau seulement pour les états ns de moment cinétique orbital nul.

- 13.3. La probabilité de trouver l'électron dans l'état stationnaire fondamental de l'atome d'hydrogène est donnée par

$$|\langle \phi_{100} | \psi_t \rangle|^2 \quad (\text{A.425})$$

L'amplitude de probabilité se calcule comme suit

$$\begin{aligned} \langle \phi_{100} | \psi_t \rangle &= \int d^3r \phi_{100}(r) \psi_t(r) \\ &= \int d^3r \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r/a_0) \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{3/2} \exp(-\alpha^2 r^2/2) \\ &= \frac{4\alpha^{3/2}}{\pi^{1/4} a_0^{3/2}} \int_0^\infty dr r^2 \exp(-r/a_0) \exp(-\alpha^2 r^2/2) \end{aligned} \quad (\text{A.426})$$

Avec le changement de variable d'intégration $x = \alpha r$ et en posant $\xi =$

$1/\alpha a_0$, on obtient

$$\begin{aligned}
\langle \phi_{100} | \psi_t \rangle &= \frac{4\xi^{3/2}}{\pi^{1/4}} \int_0^\infty dx \ x^2 \ \exp(-\xi x) \ \exp(-x^2/2) \\
&= \frac{4\xi^{3/2}}{\pi^{1/4}} \partial_\xi^2 \int_0^\infty dx \ \exp(-\xi x) \ \exp(-x^2/2) \\
&= \frac{4\xi^{3/2}}{\pi^{1/4}} \partial_\xi^2 \left[\exp(\xi^2/2) \int_\xi^\infty dy \ \exp(-y^2/2) \right] \\
&= \frac{4\xi^{3/2}}{\pi^{1/4}} \left[(1 + \xi^2) \ \exp(\xi^2/2) \int_\xi^\infty dy \ \exp(-y^2/2) - \xi \right]
\end{aligned} \tag{A.427}$$

ce qui fait intervenir la fonction d'erreur. La probabilité est donc une fonction de αa_0 .

Lorsque $\alpha a_0 \rightarrow 0$, le comportement asymptotique de la fonction d'erreur donne

$$|\langle \phi_{100} | \psi_t \rangle|^2 \simeq \frac{64}{\sqrt{\pi}} \alpha^3 a_0^3 \tag{A.428}$$

Par contre, lorsque $\alpha a_0 \rightarrow \infty$, un développement en série de Taylor en ξ donne

$$|\langle \phi_{100} | \psi_t \rangle|^2 \simeq \frac{8\sqrt{\pi}}{\alpha^3 a_0^3} \tag{A.429}$$

Entre les deux, la probabilité présente un maximum.

- 13.4. Lorsque l'électron est dans l'état $n = 2, l = 1, m = 0$ de l'atome d'hydrogène, sa fonction d'onde dans l'espace des positions est

$$\phi_{210}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_\mu} \right)^{5/2} r \ \exp(-Zr/2a_\mu) \ \frac{\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}}{r} \tag{A.430}$$

où \mathbf{e} est un vecteur unité dans la direction de l'axe de quantification du moment cinétique, c'est-à-dire que $m = 0$ se réfère à la projection du moment cinétique sur l'axe \mathbf{e} .

La fonction d'onde dans l'espace des impulsions est donnée par la transformée de Fourier

$$\tilde{\phi}_{210}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3r \ \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar) \ \phi_{210}(\mathbf{r}) \tag{A.431}$$

Pour effectuer aisément cette intégrale, on place l'axe z le long de l'impulsion \mathbf{p} et l'axe de quantification dans le plan xz de telle sorte que

$$\mathbf{e} = (\sin \eta, 0, \cos \eta) \tag{A.432}$$

où η est l'angle entre l'impulsion \mathbf{p} et l'axe de quantification \mathbf{e} . En coordonnées sphériques, nous avons donc

$$\mathbf{r} = (\cos \phi \sin \theta, \sin \phi \sin \theta, \cos \theta), \quad \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} = pr \cos \theta \quad (\text{A.433})$$

et

$$\frac{\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}}{r} = \cos \phi \sin \theta \sin \eta + \cos \theta \cos \eta \quad (\text{A.434})$$

et $d^3r = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$. L'intégrale devient

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}_{210}(\mathbf{p}) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{2\pi\hbar a_\mu} \right)^{3/2} \int dr r^2 d\cos \theta d\phi \frac{Zr}{a_\mu} \exp\left(-i\frac{pr}{\hbar} \cos \theta\right) \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{Zr}{2a_\mu}\right) (\cos \phi \sin \theta \sin \eta + \cos \theta \cos \eta) \end{aligned} \quad (\text{A.435})$$

Dans la dernière parenthèse, le premier terme est nul car $\int_0^{2\pi} d\phi \cos \phi = 0$. Par conséquent,

$$\tilde{\phi}_{210}(\mathbf{p}) = \frac{\sqrt{2\pi}}{4} \left(\frac{Z}{2\pi\hbar a_\mu} \right)^{3/2} \frac{Z}{a_\mu} \cos \eta \int_0^\infty dr r^2 \exp\left(-\frac{Zr}{2a_\mu}\right) \int_{-1}^{+1} d\xi r \xi \exp\left(-i\frac{pr}{\hbar} \xi\right) \quad (\text{A.436})$$

où $\xi = \cos \theta$. La dernière intégrale se calcule comme suit

$$\begin{aligned} \int_{-1}^{+1} d\xi r \xi \exp\left(-i\frac{pr}{\hbar} \xi\right) &= i\hbar \partial_p \int_{-1}^{+1} d\xi \exp\left(-i\frac{pr}{\hbar} \xi\right) \\ &= i\hbar \partial_p \frac{2\hbar}{pr} \sin \frac{pr}{\hbar} \end{aligned} \quad (\text{A.437})$$

de sorte que

$$\tilde{\phi}_{210}(\mathbf{p}) = i\hbar^2 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{Z}{2\pi\hbar a_\mu} \right)^{3/2} \frac{Z}{a_\mu} \cos \eta \partial_p p^{-1} \int_0^\infty dr r \exp\left(-\frac{Zr}{2a_\mu}\right) \sin(pr/\hbar) \quad (\text{A.438})$$

Ensuite, l'intégrale sur r devient

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dr r \exp\left(-\frac{Zr}{2a_\mu}\right) \sin(pr/\hbar) &= \frac{\hbar^2}{p^2} \int_0^\infty dx x \exp(-\alpha x) \sin x \\ &= \frac{\hbar^2}{p^2} (-\partial_\alpha) \int_0^\infty dx \exp(-\alpha x) \sin x \\ &= \frac{\hbar^2}{p^2} (-\partial_\alpha) (1 + \alpha^2)^{-1} \\ &= \frac{\hbar^2}{p^2} \frac{2\alpha}{(1 + \alpha^2)^2} \end{aligned} \quad (\text{A.439})$$

où l'on a posé $x = pr/\hbar$ et $\alpha = Z\hbar/(2a_\mu p)$.

En rassemblant les résultats, nous obtenons finalement

$$\tilde{\phi}_{210}(\mathbf{p}) = \frac{2^6}{i\pi} \left(\frac{a_\mu}{Z\hbar} \right)^{5/2} \frac{p \cos \eta}{\left[1 + (2a_\mu p/Z\hbar)^2 \right]^3} \quad (\text{A.440})$$

Nous observons que la fonction d'onde en impulsions est devenue une fonction rationnelle en p alors que la fonction d'onde en position est un polynôme en r multiplié par une exponentielle décroissante de r . Par contre, la dépendance angulaire est analogue.

13.5. Les fonctions d'onde $l = 1$ de l'hydrogène sont

$$\phi_{n,l=1,m=+1}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{-x - iy}{r} \quad (\text{A.441})$$

$$\phi_{n,l=1,m=0}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{z}{r} \quad (\text{A.442})$$

$$\phi_{n,l=1,m=-1}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x - iy}{r} \quad (\text{A.443})$$

L'orbitale p_z est une fonction propre de l'opérateur \hat{L}_z de valeur propre nulle ($m = 0$). De même, l'orbitale p_x est une fonction propre de \hat{L}_x de valeur propre nulle. Elle est une combinaison linéaire des fonctions propres $\phi_{n,l=1,m=+1}$, $\phi_{n,l=1,m=0}$, et $\phi_{n,l=1,m=-1}$ de l'hydrogène

$$\begin{aligned} p_x(\mathbf{r}) &= c_{+1} \phi_{n,l=1,m=+1}(\mathbf{r}) + c_0 \phi_{n,l=1,m=0}(\mathbf{r}) + c_{-1} \phi_{n,l=1,m=-1}(\mathbf{r}) \\ &= R_{n1}(r) [c_{+1} Y_{1,+1}(\theta, \phi) + c_0 Y_{1,0}(\theta, \phi) + c_{-1} Y_{1,-1}(\theta, \phi)] \end{aligned} \quad (\text{A.444})$$

La condition est donc

$$\hat{L}_x (c_{+1} Y_{1,+1} + c_0 Y_{1,0} + c_{-1} Y_{1,-1}) = 0 \quad (\text{A.445})$$

Comme $\hat{L}_x = (\hat{L}_+ + \hat{L}_-)/2$ et que

$$\hat{L}_\pm Y_{lm} = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} Y_{l,m \pm 1} \quad (\text{A.446})$$

la condition devient

$$(c_{+1} + c_{-1}) Y_{1,0} + c_0 (Y_{1,+1} + Y_{1,-1}) = 0 \quad (\text{A.447})$$

de sorte que $c_0 = 0$ et $c_{-1} = -c_{+1}$.

Le même raisonnement permet de déterminer l'orbitale p_y . Après normalisation et choix d'une phase, on obtient donc que les orbitales

$$p_x = -\frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{n,l=1,m=+1} + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{n,l=1,m=-1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{x}{r} \quad (\text{A.448})$$

$$p_y = -\frac{1}{i\sqrt{2}} \phi_{n,l=1,m=+1} - \frac{1}{i\sqrt{2}} \phi_{n,l=1,m=-1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{y}{r} \quad (\text{A.449})$$

$$p_z = \phi_{n,l=1,m=0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{z}{r} \quad (\text{A.450})$$

On observe que les orbitales p_x et p_y sont obtenues en remplaçant z/r par x/r et y/r respectivement, ce qui suggère la règle générale. L'axe de quantification de l'orbitale p_u est

$$\mathbf{e}_u = (\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma) \quad (\text{A.451})$$

où les trois angles sont reliés entre eux par la condition

$$\mathbf{e}_u^2 = \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1 \quad (\text{A.452})$$

L'observation précédente montre qu'il faut remplacer z/r par $(\mathbf{e}_u \cdot \mathbf{r})/r$ pour obtenir l'orbitale p_u , de sorte que

$$\begin{aligned} p_u &= \cos \alpha p_x + \cos \beta p_y + \cos \gamma p_z \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{x \cos \alpha + y \cos \beta + z \cos \gamma}{r} \end{aligned} \quad (\text{A.453})$$

Ces orbitales ont un noeud dans le plan perpendiculaire à leur axe de quantification, de part et d'autre duquel leur signe change.

13.6. La valeur moyenne de la distance radiale r dans l'état ϕ_{nlm} est

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{nlm} &= \int d^3r r |\phi_{nlm}|^2 \\ &= \int_0^\infty dr r^3 [R_{nl}(r)]^2 \\ &= \left(\frac{2Z}{na_\mu} \right)^{2l+3} \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \int_0^\infty dr r^{2l+3} \exp\left(-\frac{2Zr}{na_\mu}\right) [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(2Zr/na_\mu)]^2 \\ &= \frac{a_\mu}{2Z} \frac{(n-l-1)!}{2(n+l)!} \int_0^\infty d\rho \rho^{2l+3} e^{-\rho} [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(\rho)]^2 \end{aligned} \quad (\text{A.454})$$

où l'on a posé $\rho = 2Zr/na_\mu$.

Pour calculer l'intégrale, nous formons la fonction suivante des variables s et t

$$F(s, t) = \sum_{M,N=0}^{\infty} \int_0^{\infty} d\rho \rho^{\alpha+2} e^{-\rho} L_M^{(\alpha)}(\rho) L_N^{(\alpha)}(\rho) s^M t^N \quad (\text{A.455})$$

Les intégrales qui nous intéressent sont alors données comme

$$\int_0^{\infty} d\rho \rho^{\alpha+2} e^{-\rho} [L_N^{(\alpha)}(\rho)]^2 = \frac{1}{N!^2} \partial_s^N \partial_t^N F(s, t) \Big|_{s=t=0} \quad (\text{A.456})$$

avec $\alpha = 2l+1$ et $N = n-l-1$. Les intégrales cherchées sont donc données par les coefficients des monômes $(st)^N$ dans le développement en série de Taylor de la fonction $F(s, t)$.

On observe que la fonction $F(s, t)$ contient précisément deux fonctions génératrices des polynômes de Laguerre associés d'arguments s et t respectivement, de sorte que

$$\begin{aligned} F(s, t) &= \int_0^{\infty} d\rho \rho^{\alpha+2} e^{-\rho} \frac{\exp[\rho s/(s-1)]}{(1-s)^{\alpha+1}} \frac{\exp[\rho t/(t-1)]}{(1-t)^{\alpha+1}} \\ &= \frac{1}{(1-s)^{\alpha+1}(1-t)^{\alpha+1}} \int_0^{\infty} d\rho \rho^{\alpha+2} \exp\left[-\left(1 + \frac{s}{1-s} + \frac{t}{1-t}\right)\rho\right] \\ &= \frac{1}{(1-s)^{\alpha+1}(1-t)^{\alpha+1}} \frac{1}{\left(1 + \frac{s}{1-s} + \frac{t}{1-t}\right)^{\alpha+3}} \int_0^{\infty} dx x^{\alpha+2} \exp(-x) \\ &= \frac{1}{(1-s)^{\alpha+1}(1-t)^{\alpha+1}} \frac{(\alpha+2)!}{\left(1 + \frac{s}{1-s} + \frac{t}{1-t}\right)^{\alpha+3}} \\ &= (\alpha+2)! \frac{(1-s)^2(1-t)^2}{(1-st)^{\alpha+3}} \\ &= (1-s)^2 (1-t)^2 \sum_{K=0}^{\infty} \frac{(\alpha+K+2)!}{K!} (st)^K \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} [(\alpha+5N+2)(\alpha+N+1)+N(N-1)] \frac{(\alpha+N)!}{N!} (st)^N + R(s, t) \end{aligned} \quad (\text{A.457})$$

où $R(s, t)$ est un reste qui contient tous les autres termes avec des puissances différentes de s et de t . Comme le coefficient de $(st)^N$ donne l'intégrale cherchée, nous obtenons

$$\int_0^{\infty} d\rho \rho^{\alpha+2} e^{-\rho} [L_N^{(\alpha)}(\rho)]^2 = [(\alpha+5N+2)(\alpha+N+1)+N(N-1)] \frac{(\alpha+N)!}{N!} \quad (\text{A.458})$$

Remplaçant par les valeurs $\alpha = 2l + 1$ et $N = n - l - 1$, on a

$$\int_0^\infty d\rho \rho^{2l+3} e^{-\rho} [L_{n-l-1}^{(2l+3)}(\rho)]^2 = 2 [3n^2 - l(l+1)] \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} \quad (\text{A.459})$$

de sorte que

$$\langle r \rangle_{nlm} = \frac{a_\mu}{2Z} [3n^2 - l(l+1)] \quad (\text{A.460})$$

- 13.7. Le courant de probabilité dans la base $\{\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\phi\}$ de l'espace tridimensionnelle associée aux coordonnées sphériques se décompose comme

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{2\mu i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) = J_r \mathbf{e}_r + J_\theta \mathbf{e}_\theta + J_\phi \mathbf{e}_\phi \quad (\text{A.461})$$

Comme

$$\nabla \psi = \mathbf{e}_r \partial_r \psi + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \partial_\theta \psi + \mathbf{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \partial_\phi \psi \quad (\text{A.462})$$

On obtient

$$J_r = \frac{\hbar}{2\mu i} (\psi^* \partial_r \psi - \psi \partial_r \psi^*) \quad (\text{A.463})$$

$$J_\theta = \frac{\hbar}{2\mu i} \frac{1}{r} (\psi^* \partial_\theta \psi - \psi \partial_\theta \psi^*) \quad (\text{A.464})$$

$$J_\phi = \frac{\hbar}{2\mu i} \frac{1}{r \sin \theta} (\psi^* \partial_\phi \psi - \psi \partial_\phi \psi^*) \quad (\text{A.465})$$

Pour un état stationnaire de l'atome d'hydrogène, la fonction d'onde se factorise en trois facteurs

$$\psi = \phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \Theta_l^m(\theta) \exp(im\phi) \quad (\text{A.466})$$

où $R_{nl}(r)$ et $\Theta_l^m(\theta)$ sont réelles alors que $\exp(im\phi)$ est seule à être complexe. En conséquence,

$$J_r = 0 \quad (\text{A.467})$$

$$J_\theta = 0 \quad (\text{A.468})$$

$$J_\phi = \frac{\hbar m}{\mu r \sin \theta} [R_{nl}(r) \Theta_l^m(\theta)]^2 \quad (\text{A.469})$$

Seule la composante J_ϕ est non nulle si $m \neq 0$. J_ϕ est positive si $m > 0$ et négative si $m < 0$. Le courant de probabilité circule donc de manière cylindrique autour de l'axe de quantification z . La composante J_ϕ du courant est donc égale à la densité de probabilité divisée par $r \sin \theta$. Il n'y a pas de singularité en $r = 0$ car le courant est nul pour $l = 0$ alors que $R_{nl}(r) \sim r^l$ s'annule en $r = 0$ si $l > 0$, de sorte que le courant s'annule comme $J_\phi \sim r^{2l-1}$ pour $r \rightarrow 0$.

A.14 Exercices sur le spin et le moment cinétique général

14.1. Un premier appareil de Stern-Gerlach et le masque qui le suit sélectionnent les particules ayant un spin parallèle à l'axe z . D'après les postulats de la mécanique quantique, leur état quantique est le vecteur propre correspondant à la valeur propre $+\hbar/2$ de l'opérateur \hat{S}_z . En effet, le premier appareil effectue une mesure de la projection du spin le long de l'axe z , c'est-à-dire une mesure de l'opérateur \hat{S}_z . Cette mesure prépare les particules dans l'état propre $|m_z = +1/2\rangle$ de \hat{S}_z . Ces particules ainsi préparées passent dans un deuxième appareil de Stern-Gerlach où une deuxième mesure est effectuée, mais cette fois-ci, c'est la projection du spin selon un axe $\mathbf{n} = (\sin \theta, 0, \cos \theta)$ qui est mesurée, où θ est l'angle d'inclinaison du deuxième appareil vis-à-vis du premier. Après le deuxième appareil, on peut mesurer sur la plaque collectrice l'intensité des particules dont le spin a été polarisé parallèlement ou anti-parallèlement à l'axe du deuxième appareil de Stern-Gerlach. Au niveau des zones d'arrivée des faisceaux sur la plaque collectrice, les spins sont dans l'un des deux états propres de l'opérateur $\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{S}}$, car le deuxième appareil de Stern-Gerlach effectue une mesure de la polarisation du spin le long de la direction \mathbf{n} :

$$\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{S}} |m_{\mathbf{n}}\rangle = \hbar m_{\mathbf{n}} |m_{\mathbf{n}}\rangle \quad m_{\mathbf{n}} = \pm 1/2 \quad (\text{A.470})$$

Les intensités des deux faisceaux sont proportionnelles aux probabilités que le spin se trouve dans les états $|m_{\mathbf{n}} = \pm 1/2\rangle$ alors qu'ils ont été préparés dans l'état $|m_z = +1/2\rangle$. Ces probabilités sont données par les carrés des valeurs absolues des amplitudes de probabilité, elles-mêmes données par les produits scalaires de l'état initial avec les états finaux

$$P_{\pm} = |\langle m_{\mathbf{n}} = \pm 1/2 | m_z = +1/2 \rangle|^2 \quad (\text{A.471})$$

Or, dans le cas d'un spin $s = 1/2$, les opérateurs de spin sont donnés en termes des matrices de Pauli. Par conséquent,

$$\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2} \mathbf{n} \cdot \hat{\sigma} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{A.472})$$

Les valeurs propres de cette matrice sont bien $\pm \hbar/2$ comme on peut le vérifier en résolvant le déterminant caractéristique

$$\det(\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{S}} - \hbar m_{\mathbf{n}} \hat{I}) = 0 \quad (\text{A.473})$$

Le vecteur propre de valeur propre $+\hbar/2$ est solution de

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = + \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (\text{A.474})$$

c'est-à-dire de

$$(\cos \theta - 1) \alpha + \sin \theta \beta = 0 \quad (\text{A.475})$$

Après normalisation, on obtient

$$|m_n = +1/2\rangle = \exp(i\eta) \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.476})$$

où η est une phase arbitraire qui peut être choisie telle que $\eta = 0$.

Dans la même représentation, l'état initial donné par l'état propre $|m_z = +1/2\rangle$ de \hat{S}_z est le spinor

$$|m_z = +1/2\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.477})$$

La probabilité que l'état initial soit dans l'état (A.476) est donc donnée par

$$P_+ = \left| \exp(-i\eta) \left(\cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \right) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = \left(\cos \frac{\theta}{2} \right)^2 \quad (\text{A.478})$$

Comme on doit avoir $P_+ + P_- = 1$ parce qu'il n'y a que deux états possibles, nous en déduisons

$$P_- = \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \quad (\text{A.479})$$

ce qui pourrait aussi se déduire par un calcul analogue au précédent.

Lorsque $\theta = 0$, $P_+ = 1$ comme on peut s'y attendre alors que $P_+ \rightarrow 0$ lorsque $\theta \rightarrow \pi$.

- 14.2. Les équations du mouvement pour les valeurs moyennes de la position, de l'impulsion, et du spin des particules sont données par

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{\mathbf{r}}, \hat{H}] \rangle = \frac{\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle}{m} \quad (\text{A.480})$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{\mathbf{p}}, \hat{H}] \rangle = 0 \quad (\text{A.481})$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{S}} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{\mathbf{S}}, \hat{H}] \rangle = -\frac{qg}{2m} \mathbf{B} \times \langle \hat{\mathbf{S}} \rangle \quad (\text{A.482})$$

La dernière équation s'obtient comme suit:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{S}_j \rangle &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{S}_j, \hat{H}] \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{S}_j, -\frac{qg}{2m} \sum_k B_k \hat{S}_k] \rangle \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \frac{qg}{2m} \sum_{k,l} B_k i\hbar \epsilon_{jkl} \langle \hat{S}_l \rangle \quad \text{car} \quad [\hat{S}_j, \hat{S}_k] = i\hbar \sum_l \epsilon_{jkl} \hat{S}_l \\ &= -\frac{qg}{2m} \sum_{k,l} \epsilon_{jkl} B_k \langle \hat{S}_l \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.483})$$

Le mouvement de la position est celui d'une particule libre

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle = 0 \quad \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle_t = \langle \hat{\mathbf{v}} \rangle t + \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle_0 \quad (\text{A.484})$$

Dans le système de coordonnées où $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$, les équations du mouvement sont

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{S}_x \rangle = + \frac{qgB}{2m} \langle \hat{S}_y \rangle \quad (\text{A.485})$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{S}_y \rangle = - \frac{qgB}{2m} \langle \hat{S}_x \rangle \quad (\text{A.486})$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{S}_z \rangle = 0 \quad (\text{A.487})$$

dont les solutions sont

$$\langle \hat{S}_x \rangle_t = \langle \hat{S}_x \rangle_0 \cos \omega t + \langle \hat{S}_y \rangle_0 \sin \omega t \quad (\text{A.488})$$

$$\langle \hat{S}_y \rangle_t = \langle \hat{S}_y \rangle_0 \cos \omega t - \langle \hat{S}_x \rangle_0 \sin \omega t \quad (\text{A.489})$$

$$\langle \hat{S}_z \rangle_t = \langle \hat{S}_z \rangle_0 \quad (\text{A.490})$$

avec la fréquence

$$\omega = \left| \frac{qgB}{2m} \right| \quad (\text{A.491})$$

Pour une particule (neutre) avec $g \simeq 2$, $\omega \simeq \omega_c = eB/m$ qui est commue comme la fréquence cyclotron. Par conséquent, le spin précessionne à la fréquence cyclotron autour de l'axe du champ magnétique.

Comme le champ magnétique est uniforme (et en accord avec le fait que le mouvement de la position est indépendant de celui du spin), il y a séparation de l'équation aux valeurs propres

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{qgB}{2m} \hat{S}_z \right) \Psi = E \Psi \quad (\text{A.492})$$

entre les degrés de liberté de position et ceux de spin. Les fonctions propres (généralisées) sont donc données par les spineurs

$$\Psi_{\mathbf{p}m_s}(\mathbf{r}) = \frac{\exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar)}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s \quad (\text{A.493})$$

où le seul élément non-nul apparaît sur la composante m_s du spin. La valeur propre correspondante est

$$E_{\mathbf{p}m_s}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{qg\hbar}{2m} B m_s \quad (\text{A.494})$$

On observe que le spectre est continu.

14.3. *Effet de Paschen-Back.* On pose $\hbar = 1$ pour simplifier les notations. On note tout d'abord que

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \hat{L}_z \hat{S}_z + \frac{1}{2}(\hat{L}_+ \hat{S}_- + \hat{L}_- \hat{S}_+) \quad (\text{A.495})$$

en termes des opérateurs de montée et de descente \hat{L}_\pm et \hat{S}_\pm .

On place la direction z parallèle au champ magnétique de sorte que

$$\hat{H} = \epsilon + A \left(\hat{L}_z \hat{S}_z + \frac{1}{2} \hat{L}_+ \hat{S}_- + \frac{1}{2} \hat{L}_- \hat{S}_+ \right) + \frac{\mu_B B}{\hbar} (\hat{L}_z + g \hat{S}_z) \quad (\text{A.496})$$

Dans la base des états propres $\{|m; \sigma\rangle = |l, m_l = m; s, m_s = \sigma\rangle$ des opérateurs $\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\}$, les éléments de matrice du hamiltonien sont

$$\begin{aligned} \langle m'; \sigma' | \hat{H} | m; \sigma \rangle &= \left[\epsilon + \mu_B B(m + g\sigma) + A m \sigma \right] \delta_{m', m} \delta_{\sigma', \sigma} \\ &\quad + \frac{A}{2} \left[\sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \sqrt{s(s+1) - \sigma(\sigma-1)} \delta_{m', m+1} \delta_{\sigma', \sigma-1} \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \sqrt{s(s+1) - \sigma(\sigma+1)} \delta_{m', m-1} \delta_{\sigma', \sigma+1} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.497})$$

On introduit le moment cinétique total est $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$. Le nombre quantique correspondant à sa projection le long de l'axe z est $M = m + \sigma$ car $\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$. Les états de la base s'écrivent donc

$$|m; \sigma\rangle = |M - \sigma; \sigma\rangle \quad (\text{A.498})$$

En supposant que $s = 1/2$, on observe que les seuls éléments de matrices non-nuls sont

$$\langle M - \sigma; \sigma | \hat{H} | M - \sigma; \sigma \rangle = \epsilon + \mu_B B(M - \sigma + g\sigma) + A(M - \sigma)\sigma \quad (\text{A.499})$$

$$\langle M' - 1/2; +1/2 | \hat{H} | M + 1/2; -1/2 \rangle = \frac{A}{2} \sqrt{(l + 1/2)^2 - M^2} \delta_{M', M} \quad (\text{A.500})$$

$$\langle M' + 1/2; -1/2 | \hat{H} | M - 1/2; +1/2 \rangle = \frac{A}{2} \sqrt{(l + 1/2)^2 - M^2} \delta_{M', M} \quad (\text{A.501})$$

La matrice hamiltonienne est donc bloc-diagonale, chaque bloc étant indicé par le nombre quantique M . Il existe deux blocs 1×1 alors que les autres sont 2×2 .

Si $m = +l$ et $\sigma = +1/2$, on a $M = l + 1/2$ et

$$E_{+l+1/2} = \langle +l; +1/2 | \hat{H} | +l; +1/2 \rangle = \epsilon + \mu_B B(l + g/2) + Al/2 \quad (\text{A.502})$$

Si $m = -l$ et $\sigma = -1/2$, on a $M = -l - 1/2$ et

$$E_{-l-1/2} = \langle -l; -1/2 | \hat{H} | -l; -1/2 \rangle = \epsilon - \mu_B B(l + g/2) + Al/2 \quad (\text{A.503})$$

Si $M = +l - 1/2, \dots, -l + 1/2$, la matrice hamiltonienne se réduit à

$$\begin{aligned} \mathsf{H}_M &= \left[\langle M - \sigma'; \sigma' | \hat{H} | M - \sigma; \sigma \rangle \right]_{\sigma, \sigma'=\pm 1/2} \\ &= \begin{bmatrix} \epsilon + \mu_B B \left(M + \frac{g-1}{2} \right) + \frac{A}{2} \left(M - \frac{1}{2} \right) & \frac{A}{2} \sqrt{\left(l + \frac{1}{2} \right)^2 - M^2} \\ \frac{A}{2} \sqrt{\left(l + \frac{1}{2} \right)^2 - M^2} & \epsilon + \mu_B B \left(M - \frac{g-1}{2} \right) - \frac{A}{2} \left(M + \frac{1}{2} \right) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A.504})$$

dont les valeurs propres sont

$$E_{M,\pm} = \epsilon + \mu_B B M - \frac{A}{4} \pm \sqrt{\left(\mu_B B \frac{g-1}{2} \right)^2 + \mu_B B \frac{g-1}{2} A M + \frac{A^2}{4} \left(l + \frac{1}{2} \right)^2} \quad (\text{A.505})$$

Lorsque $g = 2$ et $\mu_B B \ll A(l + 1/2)$, on a

$$E_{M,+} = \epsilon + \frac{Al}{2} + \mu_B B M \frac{2(l+1)}{2l+1} + \mathcal{O}(B^2) \quad (\text{A.506})$$

$$E_{M,-} = \epsilon - \frac{A(l+1)}{2} + \mu_B B M \frac{2l}{2l+1} + \mathcal{O}(B^2) \quad (\text{A.507})$$

Lorsque $g = 2$ et $\mu_B B \gg A(l + 1/2)$, on a

$$E_{M,\pm} = \epsilon - \frac{A}{4} \pm \frac{AM}{2} + \mu_B B \left(M \pm \frac{1}{2} \right) + \mathcal{O}(B^{-1}) \quad (\text{A.508})$$

14.4. *Coefficients de Clebsch-Gordan pour le couplage de l avec $s = 1/2$.* Posons $\hbar = 1$ pour simplifier les calculs. En introduisant les opérateurs de montée et de descente comme à l'exercice 14.3, le carré du moment cinétique total $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ devient

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 + 2 \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (\text{A.509})$$

$$= \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + \hat{L}_+ \hat{S}_- + \hat{L}_- \hat{S}_+ + 2 \hat{L}_z \hat{S}_z \quad (\text{A.510})$$

D'après le résultat général, on sait que le nombre quantique de moment cinétique total J va prendre les valeurs

$$|l - 1/2| \leq J \leq l + 1/2 \quad (\text{A.511})$$

c'est-à-dire les deux valeurs: $J = l - 1/2, l + 1/2$. Sa projection est $M = m + \sigma$ et $-J \leq M \leq +J$. Agissant avec le carré du moment cinétique total sur les vecteurs $|m; \sigma\rangle$ introduits à l'exercice 14.3, nous obtenons

$$\hat{\mathbf{J}}^2 |m; +1/2\rangle = [l(l+1)+3/4+m] |m; +1/2\rangle + \sqrt{l(l+1)-m(m+1)} |m+1; -1/2\rangle \quad (\text{A.512})$$

ainsi que

$$\hat{\mathbf{J}}^2 |m+1; -1/2\rangle = [l(l+1)-1/4-m] |m+1; -1/2\rangle + \sqrt{l(l+1)-m(m+1)} |m; +1/2\rangle \quad (\text{A.513})$$

Pour les états tels que $M = m + 1/2$, le carré du moment cinétique total est donc représenté par les matrices 2×2 :

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \begin{bmatrix} l(l+1) + m + \frac{3}{4} & \sqrt{(l+m+1)(l-m)} \\ \sqrt{(l+m+1)(l-m)} & l(l+1) - m - \frac{1}{4} \end{bmatrix} \quad (\text{A.514})$$

dont les valeurs propres sont $J(J+1)$ avec $J = l \pm 1/2$ comme on s'y attend. Les vecteurs propres de cette matrice nous donnent les vecteurs de la nouvelle base

$$|J, M(l, s)\rangle = \sum_{\sigma} \langle l, m; s, \sigma | J, M \rangle |m; \sigma\rangle \quad (\text{A.515})$$

La matrice de changement de base et, par conséquent, les coefficients de Clebsch-Gordan sont donc donnés par les vecteurs propres de la matrice ci-dessus. Avec la convention que les coefficients $\langle l, l; s, J-l | J, J \rangle$ sont réels et positifs, le calcul des vecteurs propres nous fournit

$$[\langle l, m; s, \sigma | J, M \rangle] = \begin{array}{c} J = l + \frac{1}{2} \\ J = l - \frac{1}{2} \end{array} \begin{bmatrix} \sigma = +\frac{1}{2} & \sigma = -\frac{1}{2} \\ \sqrt{\frac{l+M+1/2}{2l+1}} & \sqrt{\frac{l-M+1/2}{2l+1}} \\ -\sqrt{\frac{l-M+1/2}{2l+1}} & \sqrt{\frac{l+M+1/2}{2l+1}} \end{bmatrix} \quad (\text{A.516})$$

Table des matières

I Origines et fondements de la mécanique quantique	1
1 LA CONSTANTE DE PLANCK	3
1.1 Qu'est-ce que la mécanique quantique?	3
1.2 La mécanique quantique et le progrès des technologies	5
1.3 Les difficultés de la physique classique au XIX ^e siècle	10
1.4 La mécanique quantique et notre intuition macroscopique et classique	11
2 LE PHOTON	15
2.1 Les équations de Maxwell	15
2.2 Les grandes classes de solutions des équations de Maxwell	19
2.2.1 Les champs électriques et magnétiques statiques	19
2.2.2 Les ondes électromagnétiques	20
2.2.3 Solutions radiatives	23
2.3 Les types de rayonnement observés dans la nature	26
2.3.1 Rayonnement en raies spectrales	26
2.3.2 Rayonnement thermique	27
2.4 Les modes propres du champ électromagnétique dans une cavité .	30
2.4.1 Le sous-système du champ électromagnétique	30
2.4.2 Analogie avec une corde vibrante	31
2.4.3 Les modes propres de la corde vibrante	33
2.4.4 L'équipartition de l'énergie et la catastrophe ultraviolette .	36
2.4.5 Les modes propres d'une cavité tridimensionnelle	37
2.5 L'hypothèse des quanta et la distribution de Planck	39
2.5.1 L'hypothèse des quanta de Planck	39
2.5.2 La distribution de Planck	43
2.6 Le concept de photon	46
2.6.1 L'hypothèse des quanta revue par Einstein	46
2.6.2 Le photon comme un quantum de lumière	47
2.7 L'effet photoélectrique	50
2.8 L'effet Compton	54

3 L'ELECTRON ET LES AUTRES PARTICULES MASSIVES	63
3.1 Historique de la découverte de l'électron	63
3.2 La découverte des autres particules massives	64
3.3 La mécanique classique est-elle valable au niveau microscopique ?	68
3.4 Les ondes de matière de de Broglie	69
3.5 L'expérience de Davisson et Germer	71
3.6 Diffraction en microscopie électronique	73
3.7 L'expérience d'interférence de Tonomura	76
3.8 Le modèle de Bohr	85
4 L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER	97
4.1 La démarche inductive	97
4.2 L'équation de Schrödinger homogène	98
4.3 L'équation de Schrödinger inhomogène	102
4.4 Les différents phénomènes ondulatoires fondamentaux	103
4.5 Le caractère complexe de l'équation de Schrödinger	105
4.6 L'équation de continuité et la conservation de la probabilité	108
4.7 L'impulsion	113
4.8 Transformée de Fourier	115
4.9 Les énergies	117
4.10 Opérateurs linéaires hermitiens	119
4.11 L'évolution temporelle en mécanique quantique	123
4.12 États stationnaires	125
4.13 Théorème d'Ehrenfest	126
5 PROPAGATION ONDULATOIRE D'UNE PARTICULE	133
5.1 Particule libre	133
5.1.1 Le cas tridimensionnel	133
5.1.2 Le cas unidimensionnel	135
5.2 Marche de potentiel	147
5.2.1 Cas $E > V_0$	150
5.2.2 Cas $0 < E < V_0$	153
5.3 Barrière de potentiel et effet tunnel	154
5.3.1 Cas $0 < E < V_0$	155
5.3.2 Cas $V_0 < E$	157
5.3.3 Cas d'une barrière générale	158
5.4 Conséquences et applications de l'effet tunnel	160
5.4.1 L'effet tunnel en optique	160
5.4.2 Effet tunnel électronique	160
5.4.3 Le microscope électronique à effet tunnel	164
5.4.4 Emission froide	165
5.4.5 Diode Esaki à effet tunnel	166

5.4.6	Effet tunnel en physique nucléaire	166
6	ÉTATS LIÉS ET QUASI-LIÉS D'UNE PARTICULE	173
6.1	États liés et non-liés dans un puits de potentiel	173
6.2	Puits carré infini	178
6.3	Espace de Hilbert	184
6.4	Matrice hamiltonienne et évolution temporelle	187
6.5	Évolution temporelle et propagateur	189
6.6	Spectres discret et continu	190
6.7	États quasi-liés et états métastables	191
6.7.1	États quasi-liés	191
6.7.2	Temps de vie	192
6.7.3	Etats métastables et résonances	193
6.7.4	Exemples d'états et de particules instables	196
6.7.5	Méthodes de datation	197
7	PROPAGATION DANS UN SOLIDE PERIODIQUE	203
7.1	Une particule dans un potentiel périodique unidimensionnel	203
7.2	Spectre en bande d'énergies	206

II Principes et méthodes de la mécanique quantique 211

8	FORMALISME ET POSTULATS DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE	213
8.1	Représentation en base discrète	213
8.2	Changement de base et transformation unitaire	215
8.3	Représentations de position et d'impulsion	220
8.4	Notations de Dirac et espace abstrait des états quantiques	225
8.5	Postulats de la mécanique quantique	230
8.6	Observables et opérateurs	231
8.7	Vecteur propre, valeur propre et incertitude	234
8.7.1	Pourquoi des problèmes aux valeurs propres ?	234
8.7.2	Le cas des opérateurs hermitiens	236
8.7.3	Discussion à propos du spectre continu	238
8.7.4	Décomposition spectrale d'un opérateur hermitien	239
8.8	Interprétation statistique et probabilité	240
8.8.1	Comment la probabilité s'introduit-elle ?	240
8.8.2	Que devient l'état après la mesure ?	245
8.8.3	Qu'est-ce que la fonction d'onde?	248
8.9	Relation d'incertitude de Heisenberg	250
8.10	La mesure simultanée de plusieurs observables	252
8.10.1	Commutativité et compatibilité	252

8.10.2 Ensemble complet d'observables qui commutent	256
8.11 Evolution temporelle	258
8.11.1 L'opérateur d'évolution	258
8.11.2 L'évolution des valeurs attendues	260
8.11.3 Constantes du mouvement	260
8.11.4 Les schémas évolutifs de Schrödinger et de Heisenberg . .	261
8.11.5 Théorème d'Ehrenfest	263
9 THÉORIES DES PERTURBATIONS	269
9.1 Théorie des perturbations stationnaires	269
9.1.1 $E_n(0)$ est une valeur propre non-dégénérée	271
9.1.2 $E_n(0)$ est une valeur propre dégénérée	273
9.2 Théorie des perturbations dépendant du temps	276
9.2.1 Le cas d'une perturbation \hat{V} constante dans le temps . .	278
9.2.2 Le cas d'une perturbation V multipériodique	282
10 SYSTEMES DE PLUSIEURS PARTICULES DISCERNABLES	287
10.1 L'espace des états du système total	287
10.2 Les observables fondamentales d'un système de particules discernables	288
10.3 L'algèbre engendrée par les observables fondamentales	289
10.4 Construction de bases de l'espace des états	291
10.5 Evolution temporelle et équation de Schrödinger	294
10.6 Translations spatiales et impulsion totale	296
10.7 Symétrie translationnelle et conservation de l'impulsion totale .	299
10.8 Séparation du centre de masse dans un système à deux particules	302
10.9 Séparation du centre de masse dans un système à N particules .	306
10.9.1 Positions relatives vis-à-vis du centre de masse	306
10.9.2 Positions relatives vis-à-vis d'une particule de référence .	307
10.10 Invariance galiléenne	309
10.10.1 Transformation galiléenne	309
10.10.2 Conséquence de l'invariance galiléenne	310
10.11 Couplage au champ électromagnétique	311
10.11.1 Champs externes électrique et magnétique, statiques et uniformes	312
10.11.2 Champ électromagnétique externe	313
11 LES OSCILLATEURS HARMONIQUES	317
11.1 Exemples d'oscillateurs harmoniques dans la nature	317
11.2 Oscillateur harmonique à un degré de liberté	320
11.2.1 Évolution temporelle de la position et de l'impulsion . .	320
11.2.2 Changement de variables	321
11.2.3 Opérateurs d'annihilation et de création	322

11.2.4 L'opérateur de nombre de quanta	323
11.2.5 Les valeurs propres et les vecteurs propres d'énergie	325
11.2.6 Représentation de position	329
11.2.7 Représentation d'impulsion	335
11.2.8 Les états cohérents	336
11.3 Oscillateur harmonique à plusieurs degrés de liberté	338
11.3.1 Décomposition en modes normaux	338
11.3.2 Les valeurs propres et états propres	340
11.3.3 Exemples	342
12 LE MOMENT CINETIQUE ORBITAL	347
12.1 Le groupe des rotations	347
12.2 Opérateur unitaire de rotation	349
12.3 Symétrie de rotation et conservation du moment cinétique	351
12.4 L'opérateur de moment cinétique et ses commutateurs	354
12.5 Les valeurs propres et les états propres du moment cinétique	355
12.6 Le moment orbital en coordonnées sphériques	359
12.7 Les harmoniques sphériques	361
13 PARTICULE DANS UN POTENTIEL CENTRAL	367
13.1 Hamiltonien et moment cinétique	367
13.2 La particule libre en coordonnées sphériques	371
13.2.1 Les fonctions propres	371
13.2.2 Développement d'une onde plane en harmoniques sphériques	372
13.3 Puits sphérique infini	373
13.4 Potentiel de Coulomb	374
13.4.1 Le problème aux valeurs propres	374
13.4.2 Les fonctions propres et leurs propriétés	379
13.5 Oscillateur harmonique tridimensionnel isotrope	383
14 LE SPIN ET LE MOMENT CINETIQUE GENERAL	389
14.1 Le spin	389
14.1.1 Observation expérimentale du spin	389
14.1.2 Spin et spineur	392
14.1.3 Particules de spin 0, 1/2 et d'autres	394
14.1.4 Interaction d'une particule avec spin	396
14.1.5 Système de plusieurs particules avec spin	399
14.1.6 Principe de la résonance magnétique nucléaire	400
14.1.7 Retour à l'expérience de Stern et Gerlach	402
14.2 Le moment cinétique général	405
14.3 Addition de deux moments cinétiques	407

15 SYSTEMES DE PARTICULES IDENTIQUES: FERMIONS ET BOSONS	417
15.1 Particules identiques et indiscernables	417
15.2 Permutations	419
15.3 Conséquence de la symétrie de permutation	420
15.4 Symétrisation et antisymétrisation	422
15.5 Le principe d'exclusion de Pauli et ses applications	424
15.5.1 Déduction du principe	424
15.5.2 L'état fondamental d'un système fermionique	426
15.6 Le cas d'un système bosonique	429
15.7 Connection entre le spin et la statistique	430
III Atomes, noyaux et particules élémentaires	431
16 L'ATOME D'HYDROGÈNE ET LES ATOMES HYDROGENOIDES	433
16.1 L'atome d'hydrogène	433
16.2 Les atomes hydrogénoides	436
17 STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ATOMES	439
17.1 L'atome d'hélium ($Z = 2$)	440
17.2 Atomes à plusieurs électrons	443
18 INTRODUCTION A LA PHYSIQUE NUCLEAIRE	451
18.1 Structure des noyaux	451
18.2 Désintégrations nucléaires	454
18.3 Réactions nucléaires	456
18.4 Eléments de dosimétrie	457
19 BREVE PHENOMENOLOGIE DES PARTICULES ELEMENTAIRES	461
19.1 Particules et antiparticules	461
19.2 Leptons, hadrons et quarks	462
19.3 Les forces fondamentales	467
A CORRIGES DES EXERCICES	471
A.1 Exercices sur la constante de Planck	471
A.2 Exercices sur le photon et le rayonnement thermique	472
A.3 Exercices sur l'électron et les autres particules massives	484
A.4 Exercices sur l'équation de Schrödinger	490
A.5 Exercices sur l'effet tunnel	498
A.6 Exercices sur les états liés	501
A.7 Exercices sur la propagation dans un solide	503
A.8 Exercices sur le formalisme et les postulats de la mécanique quantique	505

TABLE DES MATIÈRES

549

A.9 Exercices sur les théories des perturbations	513
A.10 Exercices sur les systèmes de plusieurs particules discernables	517
A.11 Exercices sur les oscillateurs harmoniques	518
A.12 Exercices sur le moment cinétique orbital	527
A.13 Exercices sur la particule dans un potentiel central	529
A.14 Exercices sur le spin et le moment cinétique général	537