

Master de Sciences et Technologie
Mention Physique et Applications (M1)
Approche “Physique Fondamentale” (PF)

**Mécanique Quantique
(4P001)**

Table des matières

Table des matières	ii
Table des figures	vii
1 Rappels sur le formalisme de la mécanique quantique	1
1.1 L'expérience de Stern et Gerlach	1
1.1.1 Description de l'expérience	1
1.1.2 Expériences de Stern et Gerlach séquentielles	3
1.1.3 Analogie avec la polarisation de la lumière	4
1.1.4 Bilan du cours	8
1.1.5 Références	8
1.1.6 Petits exercices	8
1.2 Rappels sur le formalisme de Dirac	9
1.2.1 Espace des états, états et observables	9
1.2.1.1 L'espace des kets	9
1.2.1.2 L'espace des bras et le produit scalaire	10
1.2.1.3 Opérateurs adjoint et hermitique	11
1.2.2 Kets de base et représentations matricielles	12
1.2.2.1 Kets de base	12
1.2.2.2 Représentations matricielles (mécanique des matrices de Heisenberg)	13
1.2.3 A propos de la mesure	15
1.2.4 Observables compatibles, incompatibles et notion d'ECOC	17
1.2.5 Cas du spectre continu et lien avec la mécanique ondulatoire	19
1.2.5.1 Kets propres de l'opérateur position et représentation- q	20
1.2.5.2 Kets propres de l'opérateur impulsion et représentation- p	21
1.2.5.3 Relations de commutation canoniques	22
1.2.5.4 Lien entre représentations	23
1.2.5.5 Le paquet d'ondes gaussien	24
1.2.6 Deux résultats exemplaires : l'oscillateur harmonique et l'atome d'hydrogène	26
1.2.7 Bilan du cours	27
1.2.8 Références	28
1.2.9 Petits exercices	28
1.3 Evolution temporelle	30
1.3.1 L'opérateur d'évolution U	30
1.3.2 Action de U sur un ket d'état	31
1.3.3 Moyennes temporelles d'observables (états stationnaires et constantes du mouvement)	32
1.3.4 Points de vue de Schrödinger et de Heisenberg	32
1.3.5 Opérateur d'évolution en représentation- q (cas de la particule libre)	34
1.3.6 Bilan du cours	34
1.3.7 Références	35
1.3.8 Petits exercices	35

2	Symétrie et lois de conservation	37
2.1	Prélude	37
2.2	Symétrie et lois de conservation en mécanique classique	38
2.2.1	Considérations générales	38
2.2.2	Symétrie et lois de conservation en mécanique de Lagrange	41
2.2.3	Symétrie et lois de conservation en mécanique de Hamilton	47
2.2.4	Bilan du cours	50
2.2.5	Références	50
2.2.6	Exercices	51
2.3	Symétrie et lois de conservation en mécanique quantique	52
2.3.1	Translations en mécanique quantique	52
2.3.1.1	Représentation de l'opérateur de translation en mécanique quantique	52
2.3.1.2	Action de l'opérateur de translation sur un ket de base	52
2.3.1.3	Action de l'opérateur de translation sur un ket d'état	53
2.3.1.4	Unitarité de l'opérateur de translation : principe de relativité de Galilée en mécanique quantique et théorème de Wigner	53
2.3.1.5	Opérateur de translation et générateur des translations	54
2.3.1.6	Analogie avec la mécanique classique et représentation à une phase près	55
2.3.1.7	Action de l'opérateur de translation sur une observable et invariance par translation	55
2.3.1.8	Opérateurs de translation et relations de commutation canoniques	58
2.3.1.9	Exemples	60
2.3.2	Rotations en mécanique quantique	61
2.3.2.1	Représentation de l'opérateur de rotation en mécanique quantique	61
2.3.2.2	Principales propriétés de l'opérateur de rotation en mécanique quantique	61
2.3.2.3	Conséquence de la non-commutativité des rotations dans \mathbb{R}^3	62
2.3.3	Exemples	63
2.3.4	Opérateurs scalaires et vectoriels en mécanique quantique	63
2.3.5	Bilan du cours	64
2.3.6	Références	65
2.3.7	Exercices	65
2.4	Transformation de jauge et invariance de jauge	66
2.4.1	Introduction	66
2.4.2	L'invariance de jauge en mécanique classique	66
2.4.3	L'invariance de jauge en mécanique quantique	68
2.4.4	Bilan du cours	70
2.4.5	Références	70
2.4.6	Exercices	71
2.5	Symétrie discrète : la parité	72
2.5.1	La parité en mécanique classique	72
2.5.2	La parité en mécanique quantique	72
2.6	Symétrie discrète : le renversement du temps	73
2.6.1	Introduction	74
2.6.1.1	Le renversement du temps en physique classique	74
2.6.1.2	Le renversement du temps en mécanique quantique	75
2.6.2	Propriétés de l'opérateur de renversement du temps	76
2.6.2.1	Retour sur le théorème de Wigner : opérateurs unitaires et anti-unitaires	76
2.6.2.2	Les opérateurs unitaires	77
2.6.2.3	Les opérateurs anti-unitaires (ou unitaires antilinéaires)	77
2.6.2.4	Conséquences du théorème de Wigner	78
2.6.2.5	Opérateur Θ et représentation	78
2.6.2.6	Action de Θ sur les kets de base	80
2.6.2.7	Opérateur Θ , hamiltonien et opérateur d'évolution	81

2.7	Bilan du cours	82
2.8	Références	82
3	Théorie générale du moment cinétique	83
3.1	Valeurs propres et états propres du moment cinétique	84
3.1.1	Relations de commutation et opérateurs d'échelle	84
3.1.2	Valeurs propres de \vec{J}^2 et J_z	85
3.1.3	Eléments de matrice de \vec{J}	86
3.1.4	Nombres quantiques, multiplets et limite semi-classique	86
3.1.5	Eléments de matrice des opérateurs de rotation	87
3.1.6	Retour sur symétrie et dégénérescence	88
3.1.7	Bilan du cours	89
3.1.8	Références	89
3.1.9	Questions et petits exercices	89
3.2	Le moment cinétique orbital	90
3.2.1	Représentation- q du moment cinétique orbital	90
3.2.2	Les harmoniques sphériques	91
3.2.3	Quelques propriétés des harmoniques sphériques	94
3.2.4	Bilan du cours	94
3.2.5	Références	94
3.3	Composition (addition) des moments cinétiques	95
3.3.1	Exemples simples et introduction au produit tensoriel	95
3.3.2	Addition de deux moments cinétiques : coefficients de Clebsch-Gordan	97
3.3.3	Propriétés des coefficients de Clebsch-Gordan	99
3.3.4	Méthode pratique de composition de deux moments cinétiques	99
3.3.5	Théorème d'addition et composition de plus de deux moments cinétiques	101
3.3.6	Bilan du cours	102
3.3.7	Références	102
3.3.8	Questions et petits exercices	102
3.4	Théorème de Wigner-Eckart, règles de sélection et théorème de projection	103
3.4.1	Opérateurs scalaires, vectoriels et tensoriels	103
3.4.2	Eléments de matrice d'opérateurs tensoriels (théorème de Wigner-Eckart et règles de sélection)	104
3.4.3	Théorème de projection et application	106
3.4.4	Bilan du cours	107
3.4.5	Références	107
3.4.6	Questions et petits exercices	107
4	Potentiel central	109
4.1	Introduction	109
4.2	L'équation radiale	110
4.3	Propriétés des solutions et conditions aux limites	111
4.4	Bilan du cours	113
4.5	Références	113
4.6	Applications	114
4.6.1	Potentiel et quantification du spectre	114
4.6.2	La particule libre dans \mathbb{R}^3 (ondes planes sphériques)	114
4.6.2.1	L'équation radiale pour la particule libre	114
4.6.2.2	Ondes planes sphériques et ondes planes	115
4.6.3	L'atome d'hydrogène (et atomes hydrogénoïdes)	116
4.6.3.1	L'équation radiale de l'atome d'hydrogène	116
4.6.3.2	Calcul des valeurs propres par la méthode polynomiale	117
4.6.3.3	Le spectre de l'atome d'hydrogène et atomes hydrogénoïdes	118
4.6.3.4	Fonctions propres de l'atome d'hydrogène et atomes hydrogénoïdes	119
4.6.4	Bilan du cours	120
4.6.5	Références	121

4.6.6	Questions et petits exercices	121
5	Le spin	123
5.1	Fonction d'onde d'une particule avec spin	124
5.2	Remarques sur $SO(3)$ et $SU(2)$	125
5.3	Paramagnétisme de l'atome d'hydrogène	126
5.4	Le renversement du temps pour une particule avec spin	127
5.5	Dégénérescence de Kramers	129
5.6	Bilan du cours	130
5.7	Références	130
6	Particules identiques	131
6.1	Indiscernabilité des particules identiques en mécanique quantique	131
6.2	La dégénérescence d'échange	132
6.3	Symétrie de permutation et groupe symétrique	132
6.3.1	L'opérateur de permutation	132
6.3.2	Le groupe symétrique	134
6.3.3	Opérateurs de symétrisation et d'antisymétrisation	135
6.4	Bilan du cours	135
6.5	Références	135
6.6	Postulat de symétrisation (7ème postulat)	137
6.7	Application au cas de deux électrons indépendants	138
6.8	Bilan du cours	140
6.9	Références	140
6.10	Références	140
7	Méthodes d'approximation (cas stationnaire)	141
7.1	La méthode variationnelle	141
7.1.1	Présentation de la méthode	141
7.1.2	Application à un atome hydrogénoïde	142
7.1.3	Application à l'atome d'hélium	143
7.1.4	Bilan du cours	145
7.1.5	Références	145
7.2	Questions et petits exercices	145
7.3	Théorie des perturbations stationnaires	146
7.3.1	Position du problème	146
7.3.2	Remarques sur les séries perturbatives et leur nature	147
7.3.3	Le cas d'un système à deux niveaux (solution exacte et approximative)	149
7.3.4	Développement formel (cas non dégénéré)	150
7.3.5	Cas d'un niveau dégénéré	153
7.3.6	Application à l'atome d'hélium	154
7.3.7	Bilan du cours	155
7.3.8	Références	155
7.4	Petits exercices	155
8	Théorie des perturbations dépendant du temps	157
8.1	Position du problème	157
8.2	Représentation intégrale de l'équation de Schrödinger et série de Dyson	158
8.2.1	Amplitude de probabilité de transition (transitions réelles et virtuelles)	159
8.2.2	Probabilité de transition	160
8.2.3	Bilan du cours	160
8.2.4	Références	160
8.3	Système à deux niveaux dépendant du temps (solution exacte, oscillations de Rabi)	161
8.4	Transitions entre états discrets (cas perturbatif)	162
8.4.1	Le cas d'une perturbation constante	162
8.4.2	Le cas d'une perturbation harmonique	163

8.4.3	Bilan du cours	164
8.4.4	Références	164
8.5	Transitions faisant intervenir des états du continuum	165
8.5.1	Position du problème	165
8.5.2	Règle d'or de Fermi (cas d'une perturbation constante)	166
8.5.3	Règle d'or de Fermi (cas d'une perturbation harmonique)	167
8.5.4	Bilan du cours	167
8.5.5	Références	167
9	Introduction à la théorie quantique de la diffusion par un potentiel	169
9.1	Equation de Lippmann-Schwinger	169
9.2	Equation intégrale de la diffusion	170
9.3	Développement de Born et approximation de Born	171
9.4	Application au potentiel de Yukawa	171
9.5	Références	172
	Bibliographie	173

Table des figures

1.1	Expérience de Stern et Gerlach (source : SG wiki).	2
1.2	Trois expériences de Stern et Gerlach (SG) séquentielles. La notation $SG\hat{u}$ correspond à un appareil de SG orienté suivant \hat{u} . La notation $S_u\pm$ correspond à une valeur $\pm\hbar/2$ pour la composante du spin dans la direction \hat{u} (source : Sakurai [5], Sakurai and Napolitano [6]).	3
1.3	Faisceaux de lumière passant au travers de filtres polarisants. La notation filtre- u correspond à un filtre polarisant la lumière linéairement dans la direction u (source : Sakurai [5], Sakurai and Napolitano [6]).	5
1.4	Orientation des axes x' et y' par rapport aux axes x et y (source : Sakurai [5], Sakurai and Napolitano [6]).	6
3.1	Orbitales atomiques s , p_x , p_y et p_z . La colorisation des orbitales renseigne sur le signe de la fonction d'onde de l'électron qui est réelle (source : http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Orbitales_atomiques_s_et_p.pdf?uselang=fr). . .	93

Chapitre 1

Rappels sur le formalisme de la mécanique quantique

L'objectif de la mécanique quantique est de décrire des objets de taille atomique ou subatomique. Elle fut développée au début du 20ème siècle dans le but de comprendre des résultats expérimentaux que la mécanique classique échouait à expliquer. Par exemple, l'existence de raies spectrales dont les premières observations remontent à la fin du 18ème siècle, l'effet photo-électrique découvert par Hertz en 1886 ou encore le rayonnement du corps noir...

La mécanique quantique constitue un changement révolutionnaire dans notre compréhension du monde microscopique. Elle remet en cause sévèrement la validité des lois classiques et se pose en théorie alternative à la mécanique classique tout en l'englobant et en possédant un spectre d'application plus large.

1.1 L'expérience de Stern et Gerlach

Cette section a pour but d'introduire le cours de mécanique quantique en présentant l'expérience de Stern et Gerlach. L'objectif est double :

- ce cours présentera la mécanique quantique de manière assez formelle. Or la raison d'être de cette théorie, qui présente de profondes difficultés conceptuelles, est d'expliquer des résultats expérimentaux. C'est cette quête qui a conduit à remettre en cause les concepts de la mécanique classique et à introduire des concepts nouveaux et contre-intuitifs, c'est-à-dire une manière de penser quantique selon les termes de J. J. Sakurai, voir les Références Sakurai [5], Sakurai and Napolitano [6].
- l'expérience de Stern et Gerlach concerne un système dit "à deux niveaux" (le spin) qui est l'exemple même du système à la fois le plus simple mais aussi le moins classique et donc le plus quantique auquel on puisse penser. La présentation de cette expérience sera donc l'occasion d'introduire des concepts importants (système à deux niveaux, mesure, espace des états et états, dualité onde-corpuscule, importance des nombres complexes...) sur lesquels nous reviendrons plus en détail tout au long de ce cours.

1.1.1 Description de l'expérience

L'expérience de Stern et Gerlach (par Otto Stern et Walther Gerlach en 1922) est une expérience de mécanique quantique mettant en évidence l'existence du spin (ou moment cinétique intrinsèque).¹ L'expérience, voir Fig. 1.1, consiste tout d'abord à faire chauffer ($T \approx 1000$ K) des atomes d'argent dans un four. Une petite ouverture dans ce dernier laisse échapper quelques atomes.

1. Pour en savoir davantage sur les grandes expériences de la mécanique quantique, les scientifiques qui y ont contribué ainsi que tous les développements formels que l'on abordera par la suite, le lecteur est invité à consulter l'ouvrage Aslangul [1]. Ce dernier contient aussi de nombreux exercices et problèmes corrigés...

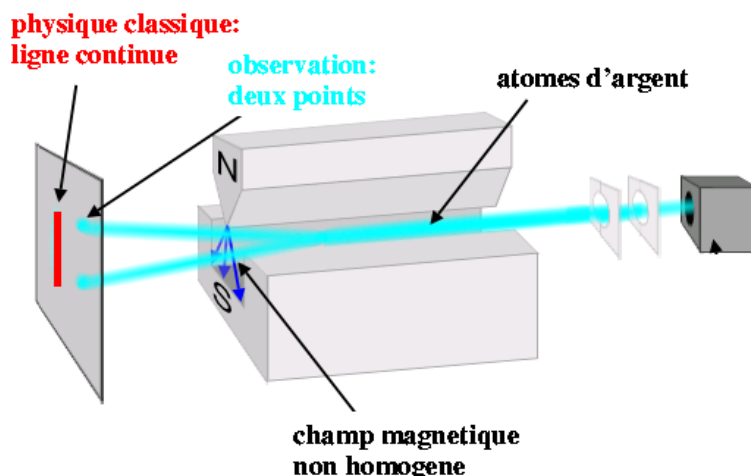


FIGURE 1.1 – Expérience de Stern et Gerlach (source : SG wiki).

Le faisceau d'atomes passe alors dans un collimateur puis au travers d'un champ magnétique inhomogène orienté dans une direction, par exemple suivant un axe z , orthogonale à la vitesse initiale des atomes : $\vec{B} = B(z) \hat{z}$, où \hat{z} est un vecteur unitaire dirigé suivant l'axe z .

Tentons de comprendre l'effet du champ magnétique sur les atomes d'argent au moyen d'un modèle très simple. Dans son état fondamental un atome d'argent possède un noyau et 47 électrons (numéro atomique $Z = 47$) dont 46 sur les couches internes et 1 électron externe. Les 46 électrons internes forment un nuage électronique à symétrie sphérique dont le moment cinétique orbital total est nul. Si l'on néglige le moment cinétique (intrinsèque) du noyau² le moment cinétique total d'un atome d'argent est alors entièrement dû au seul moment cinétique intrinsèque, le spin \vec{S} , du 47ème électron. Les 47 électrons sont liés à un noyau 2×10^5 fois plus massif qu'un électron. Cet atome lourd a donc un moment magnétique total, $\vec{\mu}$, qui est égal à celui du 47ème électron et est donné par :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{S}, \quad \gamma_e \approx \frac{e}{m_e}, \quad (1.1)$$

où $e < 0$ est la charge de l'électron et m_e sa masse. La valeur mesurée de γ_e , le rapport gyromagnétique de l'électron, est de l'ordre de e/m_e à 0,2% près.

L'énergie d'interaction entre le moment magnétique et le champ magnétique s'écrit : $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$. La composante z de la force qui s'exerce sur les atomes d'argent est alors donnée par

$$F_z = \frac{\partial}{\partial z} (\vec{\mu} \cdot \vec{B}) \approx \mu_z \frac{\partial B(z)}{\partial z}, \quad (1.2)$$

où les autres composantes de \vec{B} ont été négligées. Puisque l'atome est très lourd la notion classique de trajectoire s'applique. Les atomes de $\mu_z > 0$ (ou $S_z < 0$) subissent alors une force opposée aux atomes de $\mu_z < 0$ (ou $S_z > 0$). Si le spin existe bien, le faisceau va donc dévier de sa direction initiale sous l'influence du champ magnétique, la position des impacts des atomes d'argent sur l'écran dépendant de la valeur de μ_z . L'appareil de Stern et Gerlach (SG) permet donc en quelque sorte de "mesurer" la valeur de μ_z ou, de manière équivalente, la valeur de S_z à une constante de proportionnalité près. Insistons sur le fait que c'est la mesure d'une variable externe (la position de l'atome sur l'écran) qui nous renseigne sur une variable interne (le moment magnétique de l'atome).

Dans le four, les moments magnétiques sont orientés aléatoirement ; il n'y a pas de direction privilégiée pour l'orientation de $\vec{\mu}$. Si l'électron était une particule classique on s'attendrait à une répartition continue des valeurs de μ_z de $-\mu$ à $+\mu$, voir la ligne rouge sur la Fig. 1.1. Le résultat de l'expérience est tout autre : seules deux taches distinctes sont observées sur l'écran ! Pour chaque

2. Rappelons qu'un noyau est composé de protons et de neutrons. Le nombre de masse A correspond au nombre total de protons et neutrons. L'isotope le plus abondant de l'argent possède 61 neutrons. Donc : $A = 47 + 61 = 108$. Le neutron et le proton sont des particules de spin 1/2. De plus : $m_p = 1.67262178 \times 10^{-27}$ kg, $m_n = 1.67492735 \times 10^{-27}$ kg alors que $m_e = 9.10938291 \times 10^{-31}$ kg.

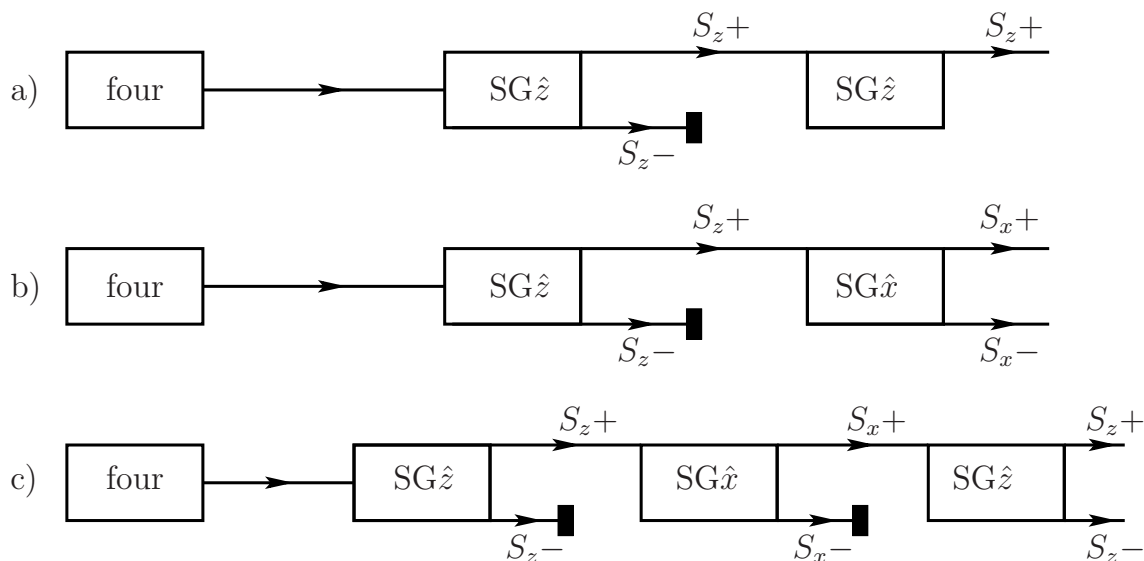


FIGURE 1.2 – Trois expériences de Stern et Gerlach (SG) séquentielles. La notation $SG\hat{u}$ correspond à un appareil de SG orienté suivant \hat{u} . La notation $S_u\pm$ correspond à une valeur $\pm\hbar/2$ pour la composante du spin dans la direction \hat{u} (source : Sakurai [5], Sakurai and Napolitano [6]).

atome, le spin du 47ème électron pointe donc soit vers le haut, soit vers le bas. **Contrairement à la prévision classique continue le résultat de l'expérience est discret.** L'expérience de Stern et Gerlach met donc en évidence le spin et sa **quantification**. Puisque, dans le cas des atomes d'argent, il n'y a que deux taches, correspondant à deux valeurs du spin, on dit que chaque atome d'argent est un spin 1/2 ou encore un **système à deux niveaux**. Les valeurs : $S_z = \pm\hbar/2$, sont multiples d'une constante fondamentale qui a les unités d'un moment cinétique (ou d'une action : Energie \times Temps) :

$$h = 6.626\ 069\ 57(29) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 4.135\ 667\ 516(91) \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}, \quad (1.3)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054\ 571\ 726(47) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 6.582\ 119\ 28(15) \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}, \quad (1.4)$$

où h est la constante de Planck et \hbar la constante de Planck réduite.

Notons que l'on peut refaire l'expérience avec l'aimant orienté suivant l'axe x . On a alors un appareil de Stern et Gerlach suivant x ($SG\hat{x}$) qui mesure S_x . De même l'ensemble de l'expérience peut être tournée de manière à mesurer S_y et on a alors un appareil de Stern et Gerlach suivant y ($SG\hat{y}$). En supposant que le système est invariant par rotation on aurait alors : $S_x = S_y = \pm\hbar/2$.

1.1.2 Expériences de Stern et Gerlach séquentielles

Les expériences de Stern et Gerlach séquentielles consistent à faire passer le faisceau d'atomes d'argent au travers de deux (ou plus) appareils de Stern et Gerlach. Trois expériences sont présentées sur la Figure 1.2.

- **première expérience (Figure 1.2a)** : deux appareils $SG\hat{z}$ sont montés en série. De plus, à la sortie du premier appareil, le faisceau de particules de spin S_z- est bloqué. Le premier appareil se comporte donc comme un filtre qui ne laisse passer que les particules de spin S_z+ . Le résultat de l'expérience montre alors qu'après le deuxième appareil le faisceau est toujours constitué d'atomes de spin S_z+ . Ceci n'est probablement pas tellement surprenant ; après tout, si tous les atomes ont leur spin qui pointe "vers le haut", ils sont supposés rester ainsi, à moins qu'un champ extérieur ne fasse tourner les spins entre le premier et le deuxième appareils $SG\hat{z}$ (ce que nous négligeons).

- **deuxième expérience (Figure 1.2b)** : cette expérience est un peu plus intéressante puisque le premier appareil est, comme dans la première expérience, un $SG\hat{z}$ mais le deuxième appareil est orienté suivant \hat{x} (champ magnétique inhomogène dans la direction x) et mesure donc la composante du spin dans cette direction. Le résultat de l'expérience montre alors que, après passage dans le deuxième appareil, le faisceau de S_z+ issu du premier appareil se scinde de nouveau en deux faisceaux de même intensité : un faisceau constitué d'atomes S_x+ et un autre d'atomes S_x- . Comment expliquer ce résultat ? Est-ce qu'il signifie que 50% des atomes du faisceau S_z+ issu du premier appareil ($SG\hat{z}$) sont constitués d'atomes qui sont à la fois S_z+ et S_x+ et que les 50% qui restent sont à la fois S_z+ et S_x- ? Cette interprétation n'est pas la bonne comme le montre la troisième expérience.
- **troisième expérience (Figure 1.2c)** : suite au résultat de l'expérience 2 on bloque la composante S_x- et l'on fait passer la composante S_x+ au travers d'un troisième appareil $SG\hat{z}$. Le résultat de l'expérience montre alors que le faisceau de S_x+ se scinde de nouveau en deux faisceaux, l'un de S_z- et l'autre de S_z+ . Ceci est très surprenant puisque la composante S_z- avait été bloquée dès la sortie du premier appareil. Comment donc cette composante peut apparaître de nouveau ? Clairement, le modèle qui suppose que les atomes entrant dans le troisième appareil sont supposés avoir du S_x+ et S_z+ n'est pas satisfaisant.

Cette dernière expérience est souvent utilisée en mécanique quantique pour illustrer le fait que l'on ne peut pas déterminer simultanément les valeurs de S_x et S_z . Plus précisément, la sélection de S_x+ par le deuxième appareil ($SG\hat{x}$) détruit toute information que l'on avait auparavant sur S_z . De même, suite au troisième appareil ($SG\hat{z}$) on perd toute l'information que l'on avait auparavant sur S_x .

Il est amusant de comparer cette situation à celle d'une toupie en rotation en mécanique classique, où le moment cinétique

$$\vec{L} = I\vec{\omega}, \quad (1.5)$$

peut être mesuré en déterminant les composantes de la vitesse angulaire $\vec{\omega}$. En observant la vitesse à laquelle tourne l'objet dans différentes directions, nous pouvons mesurer ω_x , ω_y et ω_z , simultanément. Le moment d'inertie I peut aussi être calculé si l'on connaît la densité de masse et la forme géométrique de la toupie en rotation. Il n'y a donc aucune difficulté à spécifier L_z et L_x dans ce cas classique.

Il est important de noter que la limitation que nous avons rencontré dans la détermination de S_z et S_x ne provient pas d'erreurs expérimentales. En améliorant les techniques expérimentales on ne peut faire disparaître la composante S_z- issue du dernier appareil de la Figure 1.2c. Les particularités de la mécanique quantique nous sont donc imposées par l'expérience elle-même. Cette limitation est, en fait, inhérente aux phénomènes microscopiques.

1.1.3 Analogie avec la polarisation de la lumière

Puisque cette situation a l'air si nouvelle une analogie avec un cas classique dont on est davantage familier est utile. Pour ce faire nous allons considérer la polarisation des ondes lumineuses.

Considérons une lumière monochromatique (une onde plane) se propageant suivant la direction \hat{z} . Si cette onde plane est polarisée dans la direction \hat{x} on peut lui associer un champ électrique³ oscillant dans la direction \hat{x} de la forme :

$$\vec{E} = E_0 \hat{x} \cos(kz - \omega t), \quad (1.6)$$

où $k = 2\pi/\lambda$ est le nombre d'onde, λ la longueur d'onde, $\omega = 2\pi f$ est la pulsation et f la fréquence. De même, une onde plane polarisée dans la direction \hat{y} et se propageant aussi dans la direction \hat{z} est caractérisée par

$$\vec{E} = E_0 \hat{y} \cos(kz - \omega t). \quad (1.7)$$

Ces faisceaux de lumière polarisée peuvent être obtenus en faisant passer une lumière non polarisée au travers d'un filtre polarisant ou Polaroid ou encore polariseur. On appellera un filtre qui polarise

3. Pour simplifier nous ne considérerons que le champ électrique associé à cette onde. Dans le cas général l'onde est constituée de deux champs \vec{E} et \vec{B} qui sont perpendiculaires entre eux ainsi qu'à la direction de propagation. Le champ magnétique peut être déterminé au moyen des équations de Maxwell dans le vide et de \vec{E} .

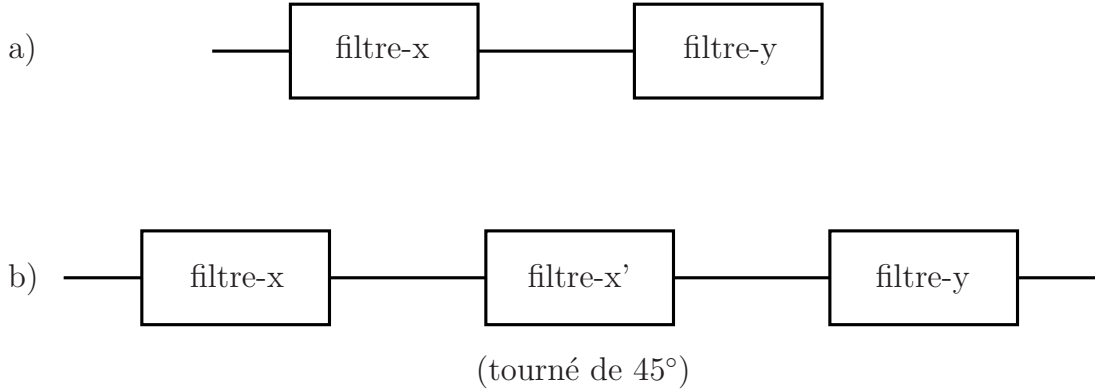


FIGURE 1.3 – Faisceaux de lumière passant au travers de filtres polarisants. La notation filtre- u correspond à un filtre polarisant la lumière linéairement dans la direction u (source : Sakurai [5], Sakurai and Napolitano [6]).

la lumière dans la direction \hat{x} un filtre- x . Un filtre- x devient bien sûr un filtre- y lorsqu'il est tourné de 90° autour de la direction de propagation. Il est bien connu que lorsqu'on laisse passer une lumière par un filtre- x et ensuite par un filtre- y , aucune lumière n'est transmise pourvu que les filtres polarisants soient efficaces à 100%, voir la Fig. 1.3a.

La situation est encore plus intéressante si l'on insère entre le filtre- x et le filtre- y un autre polariseur qui sélectionne un faisceau polarisé dans une direction - que nous appellerons la direction \hat{x}' - qui fait un angle de 45° avec la direction \hat{x} dans le plan xy , voir la Fig. 1.3b. Cette fois, un faisceau est transmis par le filtre- y malgré le fait que, juste après le filtre- x , le faisceau n'avait aucune composante de sa polarisation suivant l'axe y . En d'autres termes, aussitôt que le filtre- x' intervient et sélectionne un faisceau polarisé suivant \hat{x}' , le fait de savoir si le faisceau avait été préalablement polarisé suivant l'axe x est sans importance. La sélection d'un faisceau polarisé selon \hat{x}' par le second polariseur détruit toute information antérieure sur la polarisation. Cette situation est analogue à celle rencontrée précédemment avec les expériences de SG de la Fig. 1.2, pourvu que la correspondance suivante soit faite⁴

$$\text{atomes de spin } S_z \pm \longleftrightarrow \text{ lumière polarisée } x \text{ ou } y, \quad (1.8a)$$

$$\text{atomes de spin } S_x \pm \longleftrightarrow \text{ lumière polarisée } x' \text{ ou } y', \quad (1.8b)$$

où l'axe y' est perpendiculaire à l'axe x' .

Examinons comment on peut décrire quantitativement une lumière polarisée à 45° (les faisceaux polarisés suivant x' et y') dans le cadre de l'électrodynamique classique. Une décomposition simple des vecteurs \hat{x}' et \hat{y}' sur les vecteurs \hat{x} et \hat{y} , voir la Figure 1.4 donne

$$E_0 \hat{x}' \cos(kz - \omega t) = E_0 \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \hat{x} \cos(kz - \omega t) + \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{y} \cos(kz - \omega t) \right], \quad (1.9a)$$

$$E_0 \hat{y}' \cos(kz - \omega t) = E_0 \left[-\frac{1}{\sqrt{2}} \hat{x} \cos(kz - \omega t) + \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{y} \cos(kz - \omega t) \right]. \quad (1.9b)$$

Dans la configuration à trois filtres de la Figure 1.3b, le faisceau issu du premier Polaroid est polarisé suivant \hat{x} et peut donc être vu comme une combinaison linéaire d'un faisceau polarisé suivant \hat{x}' et d'un autre polarisé suivant \hat{y}' . Le second Polaroid polarise le faisceau suivant \hat{x}' qui peut à son tour être vu comme une combinaison linéaire d'un faisceau polarisé suivant \hat{x} et d'un autre polarisé suivant \hat{y} .

La correspondance établie par les équations (1.8), entre l'expérience de la Figure 1.2c pour les appareils de SG et celle de la Figure 1.3b pour les filtres, suggère la possibilité de représenter

4. L'analogie est complète. Ainsi, un appareil SG \hat{z} avec la composante $S_z -$ bloquée est analogue à un filtre- x . De même, un appareil SG \hat{z} avec la composante $S_z +$ bloquée est analogue à un filtre- y .

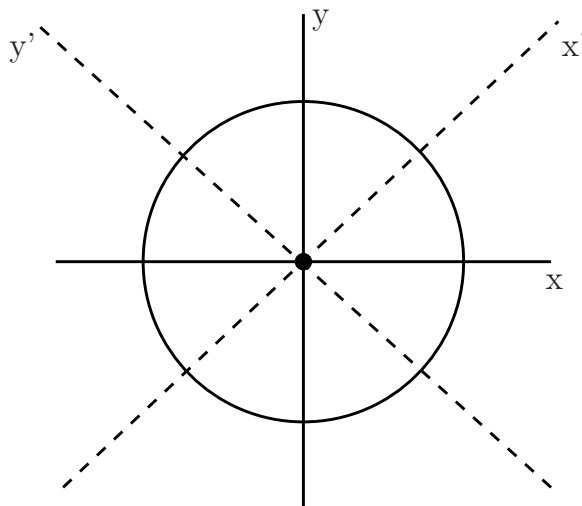


FIGURE 1.4 – Orientation des axes x' et y' par rapport aux axes x et y (source : Sakurai [5], Sakurai and Napolitano [6]).

l'état de spin de l'atome d'argent par une espèce de vecteur dans un nouvel espace vectoriel à deux dimensions, un espace vectoriel abstrait qu'il ne faut surtout pas confondre avec l'espace vectoriel ordinaire (xy) à deux dimensions. Tout comme les vecteurs \hat{x} et \hat{y} dans les équations (1.9) sont des vecteurs de base utilisés pour décomposer le vecteur de polarisation \hat{x}' de la lumière polarisée suivant l'axe x' , il est raisonnable de représenter l'état S_{x+} par un vecteur, que nous appellerons *ket* dans la notation de Dirac qui sera développée dans les prochaines sections. Notons ce vecteur $|S_x; +\rangle$ et écrivons-le comme une combinaison linéaire des deux vecteurs de base $|S_z; +\rangle$ et $|S_z; -\rangle$ qui correspondent aux états de spin S_{z+} et S_{z-} , respectivement. Ce faisant, nous établissons la conjecture suivante

$$|S_x; +\rangle \stackrel{?}{=} \frac{1}{\sqrt{2}} |S_z; +\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |S_z; -\rangle, \quad (1.10a)$$

$$|S_x; -\rangle \stackrel{?}{=} -\frac{1}{\sqrt{2}} |S_z; +\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |S_z; -\rangle, \quad (1.10b)$$

par analogie avec les équations (1.9). Nous montrerons plus tard comment ces expressions peuvent être obtenues au moyen du formalisme général de la mécanique quantique.

La composante non bloquée issue du second appareil ($SG\hat{x}$) de la Figure 1.2c peut donc être vue comme une superposition linéaire de S_{z+} et S_{z-} dans le sens de l'équation (1.10a). C'est pour cette raison que deux composantes émergent du troisième ($SG\hat{z}$) appareil.

La question suivante qui nous concerne immédiatement est de savoir comment les états $S_y\pm$ vont alors pouvoir être représentés ? Par des arguments de symétrie, on peut se convaincre que ces états doivent aussi pouvoir s'écrire sous forme de combinaisons linéaires des états $|S_z; \pm\rangle$. Il semble toutefois que nous ayons déjà utilisé toutes les combinaisons linéaires possibles formées de ces deux vecteurs en écrivant les états $|S_x; \pm\rangle$. Comment notre formalisme d'espace vectoriel va-t-il nous permettre de distinguer les états de spin $S_y\pm$ des états de spin $S_x\pm$?

Encore une fois, une analogie avec la lumière polarisée va nous être utile. Cette fois, considérons une onde polarisée circulairement ; elle peut être obtenue en faisant passer une onde polarisée linéairement au travers d'une lame quart d'onde. Lorsque cette onde polarisée circulairement passe par un filtre-x ou un filtre-y on retrouve une onde polarisée-x ou polarisée-y de même intensité, respectivement. Pourtant, une lumière polarisée circulairement est totalement différente d'une lumière polarisée linéairement à 45° .

Mathématiquement, comment représenter une lumière polarisée circulairement ? Une polarisation circulaire droite n'est rien d'autre qu'une combinaison linéaire d'une polarisation linéaire x et d'une polarisation linéaire y déphasées de 90° l'une par rapport à l'autre

$$\vec{E} = E_0 \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \hat{x} \cos(kz - \omega t) + \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{y} \cos(kz - \omega t + \frac{\pi}{2}) \right]. \quad (1.11)$$

Il est plus élégant d'utiliser les notations complexes en introduisant un nouveau vecteur $\vec{\epsilon}$ tel que

$$\Re(\vec{\epsilon}) = \frac{\vec{E}}{E_0}. \quad (1.12)$$

Pour une onde de polarisation circulaire droite on peut alors écrire

$$\vec{\epsilon} = \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{x} e^{i(kz - \omega t)} + \frac{i}{\sqrt{2}} \hat{y} e^{i(kz - \omega t)}, \quad (1.13)$$

où l'on a utilisé le fait que $i = e^{i\pi/2}$.

On peut alors établir l'analogie suivante avec les états de spin des atomes d'argent

$$\text{atomes de spin } S_y+ \longleftrightarrow \text{onde de polarisation circulaire droite,} \quad (1.14a)$$

$$\text{atomes de spin } S_y- \longleftrightarrow \text{onde de polarisation circulaire gauche.} \quad (1.14b)$$

En appliquant cette analogie à l'équation (1.13) on voit que si l'on est autorisé à rendre les coefficients en facteur des kets de base complexes, il n'y a aucune difficulté à accommoder les atomes de spin $S_y \pm$ dans le formalisme d'espace vectoriel

$$|S_y; \pm\rangle \stackrel{?}{=} \frac{1}{\sqrt{2}} |S_z; +\rangle \pm \frac{i}{\sqrt{2}} |S_z; -\rangle, \quad (1.15)$$

qui sont bien différents des états (1.10). Nous voyons donc que l'espace vectoriel bidimensionnel requis pour décrire les états de spin des atomes d'argent doit être un espace vectoriel sur le corps des nombres **complexes**; un vecteur arbitraire dans cet espace vectoriel est donc une combinaison linéaire des vecteurs de base $|S_z; \pm\rangle$ avec des coefficients qui sont, en général, complexes. Le fait que la nécessité d'utiliser les nombres complexes apparaisse de manière aussi naturelle dans un exemple aussi simple est remarquable.

A ce point, le lecteur aura probablement remarqué que nous avons délibérément évité de parler de photons. En d'autres termes, nous avons totalement ignoré la quantification de la lumière; nulle part n'avons nous mentionné les états de polarisation des photons. L'analogie développée est entre des kets dans un espace vectoriel abstrait, qui décrivent les états de spin d'atomes individuels, et les vecteurs de polarisation du *champ électromagnétique classique*. Il aurait été possible d'introduire le concept de photon et de probabilité de trouver un photon polarisé circulairement dans un état de polarisation linéaire, et ainsi de suite; mais ceci n'est pas nécessaire. Sans aller aussi loin nous avons déjà atteint l'objectif principal de cette section: introduire l'idée que les états quantiques sont représentés par des vecteurs dans un espace vectoriel abstrait sur le corps des nombres complexes.

Avant de clore cette section, une remarque finale s'impose. L'espace vectoriel abstrait qui a été introduit concerne les degrés de liberté *internes* de l'atome. Une description complète d'un atome d'argent implique que l'on doive aussi prendre en compte ses degrés de liberté *externes* de translation suivant les axes x, y et z. Pour décrire totalement un atome d'argent il faut donc prendre en compte ces deux classes bien distinctes de degrés de liberté. A chaque classe correspond un espace vectoriel abstrait. Notons $\mathcal{E}_{\text{spin}}$ l'espace vectoriel abstrait à deux dimensions décrivant les états de spin. On peut alors aussi introduire un espace vectoriel abstrait \mathcal{E}_{orb} décrivant les degrés de liberté (dits externes ou orbitaux) de translation de l'atome. Ces deux espaces sont totalement distincts l'un de l'autre mais aussi de l'espace ordinaire. Nous verrons au Chapitre 3 que l'espace des états total est l'espace produit tensoriel de ces deux espaces abstraits et noterons: $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{orb}} \otimes \mathcal{E}_{\text{spin}}$. Dans la suite de ce chapitre nous allons revenir pas à pas sur les concepts fondamentaux introduits au moyen de l'expérience de Stern et Gerlach et présenter le formalisme général de la mécanique quantique.

1.1.4 Bilan du cours

- la mécanique quantique a pour but d'expliquer (voire de prédire) des résultats expérimentaux,
- le spin (ou moment cinétique intrinsèque) est purement quantique et n'a aucun équivalent classique (voir Chapitre 5 sur le spin),
- les composantes du spin prennent des valeurs discrètes (voir Chapitre 3 sur la théorie générale du moment cinétique),
- les composantes d'un spin-1/2 prennent deux valeurs ($S_z = \pm\hbar/2$). C'est l'exemple d'un système à deux niveaux (voir Chapitres 3 et 5),
- il y a des limitations à la mesure de certaines grandeurs physiques microscopiques (on ne peut pas déterminer simultanément les valeurs de S_x , S_y et S_z),
- on peut établir une analogie entre les états de spin d'un atome d'argent et les états de polarisation d'une onde lumineuse,
- les états de spin d'un atome peuvent être décrits par des vecteurs (les kets) dans un espace vectoriel abstrait (l'espace des états) sur le corps des complexes,
- afin de décrire tous les degrés de liberté d'un système quantique il est parfois nécessaire d'introduire plusieurs espaces distincts chaque espace étant associé à une classe de degrés de liberté.

1.1.5 Références

- ce chapitre est une traduction de la première section du livre de J. J. Sakurai, voir les Références Sakurai [5], Sakurai and Napolitano [6].
- l'expérience de Stern et Gerlach est décrite dans tous les livres de mécanique quantique. Voir par exemple :
 - Aslangul [1], Tome 1, Chapitre 11.
 - C. Cohen-Tannoudji [3], Tome 1, Chapitre 4.
 - Messiah [4], Tome 1, Chapitre 1.

1.1.6 Petits exercices

1. Dans l'expérience de Stern et Gerlach :
 - (a) expliquer pourquoi la force de Lorentz n'intervient pas.
 - (b) expliquer pourquoi le spin du noyau a été négligé.
 - (c) expliquer pourquoi la notion classique de trajectoire s'applique aux atomes d'argent.
2. Vérifier que le moment cinétique orbital $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ a bien la dimension de \hbar

1.2 Rappels sur le formalisme de Dirac

Le formalisme de Dirac permet de construire une mécanique quantique en l'absence de toute référence à une représentation. Cette construction repose essentiellement sur le principe de superposition. Elle généralise la mécanique des matrices et la mécanique ondulatoire et permet de décrire des systèmes qui n'ont pas d'équivalent classique.

1.2.1 Espace des états, états et observables

1.2.1.1 L'espace des kets

Considérons un espace vectoriel, \mathcal{E} , sur le corps des complexes dont la dimension est spécifiée par la nature du système physique en question. Dans les expériences du type Stern et Gerlach où le seul degré de liberté quantique est le spin, la dimension est déterminée par le nombre de trajectoires distinctes que les atomes d'argent peuvent suivre suite à leur passage au travers d'un appareil de SG; dans le cas des atomes d'argent il n'y en a que deux, correspondant aux deux valeurs possibles de S_z . Il existe aussi des cas où le spectre est continu - par exemple, la position ou l'impulsion d'une particule - et où le nombre de degrés de liberté est infini non-dénombrable, auquel cas l'espace vectoriel en question est connu sous le nom d'espace de Hilbert d'après D. Hilbert qui a étudié les espaces vectoriels de dimension infinie.

En mécanique quantique, un état physique - par exemple, un atome d'argent avec une orientation bien définie de son spin - est représenté par un vecteur d'état dans un espace vectoriel complexe. Suivant Dirac, nous appellerons un tel vecteur un **ket** et le noterons $|\psi\rangle$. D'après le premier postulat, ce ket contient toute l'information sur l'état physique; tout ce que nous sommes autorisés à demander à propos de cet état est contenu dans le ket.

Premier Postulat (état quantique) : l'état d'un système physique à un instant donné t est défini par la donnée d'un ket $|\psi(t)\rangle$ appartenant à un espace des états \mathcal{E} .

Propriétés de l'espace des kets :

- si $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ et $|\phi\rangle \in \mathcal{E}$ alors $|\psi\rangle + |\phi\rangle = |\gamma\rangle \in \mathcal{E}$
- $c|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ ($\forall c \in \mathbb{C}$),
- $c|\psi\rangle = |\psi\rangle c$.

Les états $|\psi\rangle$ et $c|\psi\rangle$, où $c \neq 0$, représentent le même état physique. En d'autres termes, seule la "direction" dans l'espace vectoriel est significative. Le terme de "rayon" est parfois employé au lieu de "vecteur".

Une grandeur physique, par exemple une composante du spin, est représentée par un opérateur ou **observable** agissant dans l'espace des états.⁵ De manière générale, un opérateur A agit sur un ket *depuis la gauche*,

$$A \cdot (|\psi\rangle) = A|\psi\rangle, \quad (1.16)$$

ce qui donne un autre ket. Sauf exception, on ne considèrera que des opérateurs linéaires :

$$A(c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle) = c_1A|\psi_1\rangle + c_2A|\psi_2\rangle. \quad (1.17)$$

En général

$$A|\psi\rangle \neq \text{Cte} |\psi\rangle. \quad (1.18)$$

Toutefois, il existe des kets particuliers qui sont d'importance. Ce sont les **kets propres** d'un opérateur A . Ils sont notés

$$|a_1\rangle, |a_2\rangle, |a_3\rangle, \dots \quad (1.19)$$

et ont la propriété que

$$A|a_n\rangle = a_n|a_n\rangle \quad (\forall n), \quad (1.20)$$

où les a_n sont des nombres. Ces nombres sont les **valeurs propres** de l'opérateur A . L'ensemble de ces nombres, $\{a_n\}$, constitue le **spectre** de A .

5. Les opérateurs sont notés avec des lettres majuscules, par exemple A , tandis que la grandeur classique associée ou les valeurs propres de cet opérateur sont notés avec des lettres minuscules, a .

L'état physique associé à un ket propre est appelé un **état propre**. Dans le cas des systèmes de spin 1/2 du cours 1, les relations (1.20) s'expriment comme :

$$S_z|S_z; +\rangle = \frac{\hbar}{2}|S_z; +\rangle, \quad S_z|S_z; -\rangle = -\frac{\hbar}{2}|S_z; -\rangle, \quad (1.21)$$

où $|S_z; \pm\rangle$ est un ket propre de l'opérateur S_z avec pour valeurs propres $\pm\hbar/2$. On aurait très bien pu utiliser la notation $|\hbar/2\rangle$ pour $|S_z; +\rangle$ en conformité avec la notation $|a\rangle$, où un ket propre est indexé par sa valeur propre. Mais la notation $|S_z; \pm\rangle$ a déjà été utilisée et elle est plus commode ici puisque l'on considère aussi des kets propres de S_x :

$$S_x|S_x; \pm\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}|S_x; \pm\rangle. \quad (1.22)$$

Nous avons remarqué plus haut que la dimension de l'espace des états est déterminée par le nombre de trajectoires distinctes dans les expériences du type SG. Formellement, nous sommes concernés par *un espace vectoriel à N dimensions engendré par N kets propres de l'observable A*. Tout ket $|\psi\rangle$ peut alors s'écrire

$$|\psi\rangle = \sum_{m=1}^N c_m |a_m\rangle, \quad (1.23)$$

où les c_m sont des coefficients complexes. La question de l'unicité d'une telle décomposition sera abordée après la preuve de l'orthogonalité des kets propres.

1.2.1.2 L'espace des bras et le produit scalaire

Nous introduisons maintenant l'espace des bras, un espace vectoriel "dual" à l'espace des kets. Nous postulons qu'à chaque ket $|\psi\rangle$ correspond un bra conjugué, noté $\langle\psi|$ qui est dans l'espace des bras. L'espace des bras est engendré par des bras propres $\{\langle a|\}$ correspondant aux kets propres $\{|a\rangle\}$ d'un certain opérateur A . Il y a une correspondance un à un entre l'espace des kets et celui des bras

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &\xleftrightarrow{\text{CD}} \langle\psi|, \\ |a_1\rangle, |a_2\rangle, |a_3\rangle, \dots &\xleftrightarrow{\text{CD}} \langle a_1|, \langle a_2|, \langle a_3|, \dots, \\ |\psi\rangle + |\phi\rangle &\xleftrightarrow{\text{CD}} \langle\psi| + \langle\phi|, \\ c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle &\xleftrightarrow{\text{CD}} c_1^*\langle\psi_1| + c_2^*\langle\psi_2|, \end{aligned} \quad (1.24)$$

où CD correspond à **correspondance par dualité**. On peut alors définir le produit scalaire d'un bra par un ket, noté

$$\boxed{(\langle\phi|, |\psi\rangle) = (\langle\phi|) \cdot (|\psi\rangle) = \langle\phi|\psi\rangle}, \quad (1.25)$$

où la première notation est très utile quand on souhaite clairement séparer ce qui agit sur les bras de ce qui agit sur les kets. En général, le résultat de ce produit est un nombre complexe.

Propriétés du produit scalaire :

$$\langle\phi|\psi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle^*, \quad (\text{non-commutatif puisque } \langle\phi|\psi\rangle \neq \langle\psi|\phi\rangle \text{ en général}), \quad (1.26a)$$

$$\langle\psi|\psi\rangle \geq 0, \quad (1.26b)$$

$$(\langle\phi|, c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle) = c_1\langle\phi|\psi_1\rangle + c_2\langle\phi|\psi_2\rangle, \quad (\text{linéaire à droite}), \quad (1.26c)$$

$$(c_1\langle\phi_1| + c_2\langle\phi_2|, |\psi\rangle) = c_1^*\langle\phi_1|\psi\rangle + c_2^*\langle\phi_2|\psi\rangle, \quad (\text{antilinéaire à gauche}). \quad (1.26d)$$

Ce produit scalaire est dit **sesquilinéaire** : linéaire à droite et antilinéaire à gauche.

Deux kets $|\psi\rangle$ et $|\phi\rangle$ sont dits **orthogonaux** si :

$$\langle\phi|\psi\rangle = 0, \quad (1.27)$$

même si dans cette définition c'est le bra $\langle\phi|$ qui apparaît. Ceci implique par (1.26a) que $\langle\psi|\phi\rangle = 0$. Par ailleurs, l'égalité $\langle\psi|\psi\rangle = 0$, implique que $|\psi\rangle$ est le **ket nul**.

Pour un ket non nul, on peut former un **ket normalisé** :

$$|\tilde{\psi}\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}} \right) |\psi\rangle, \quad (1.28)$$

avec la propriété

$$\langle\tilde{\psi}|\tilde{\psi}\rangle = 1. \quad (1.29)$$

La quantité $\sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}$ est la norme de $|\psi\rangle$.

Notons qu'il existe un autre type de produit, le **produit dyadique** :

$$(|\psi\rangle) \cdot (\langle\phi|) = |\psi\rangle\langle\phi|. \quad (1.30)$$

Ce produit n'a rien à voir avec le produit scalaire. Le produit dyadique $|\psi\rangle\langle\phi|$ correspond à un opérateur agissant dans l'espace des états tandis que le produit scalaire $\langle\phi|\psi\rangle$ est un nombre.

Notons aussi que pour deux états $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ et $|\phi\rangle \in \mathcal{E}$ appartenant à un *même* espace des états, des produits du type : $|\psi\rangle|\phi\rangle$, ou $\langle\psi|\langle\phi|$, n'ont aucun sens et peuvent donc être considérés comme étant "illégaux". Comme on le verra plus tard, ce produit est toutefois tout à fait légitime pour deux kets $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ et $|\phi\rangle \in \mathcal{G}$ qui appartiennent à des espaces *différents*; le produit $|\psi\rangle|\phi\rangle \equiv |\psi\rangle \otimes |\phi\rangle$, correspond alors au *produit tensoriel* de ces états. C'est le cas, par exemple, du produit d'un état de spin d'un électron qui appartient à l'espace des degrés de liberté interne, \mathcal{E}_{int} , par l'état orbital du même électron qui appartient à l'espace des degrés de liberté externe, \mathcal{E}_{orb} . Ou bien, pour un système constitué de deux particules, du produit de l'état de spin de la particule 1 (qui est dans l'espace des états \mathcal{E}_1 de cette particule) par l'état de spin de la particule 2 (qui est dans un espace des états \mathcal{E}_2 distinct de \mathcal{E}_1). Nous reviendrons sur ce point au chapitre 3. D'ici là, pour un système physique donné, tous les kets que nous considérerons appartiendront à un même espace des états.

Notons enfin l'**axiome d'associativité pour la multiplication** dû à Dirac et très utile en pratique :

$$(|\psi\rangle\langle\phi|) \cdot |\gamma\rangle = \underbrace{|\psi\rangle}_{\text{ket}} \cdot \underbrace{(\langle\phi|\gamma\rangle)}_{\text{nombre}} = \underbrace{(\langle\phi|\gamma\rangle)}_{\text{nombre}} \cdot \underbrace{|\psi\rangle}_{\text{ket}}, \quad (1.31)$$

dont le résultat correspond à un ket et où $\langle\phi|\gamma\rangle$ est un nombre complexe qu'on peut donc placer à droite ou à gauche de $|\psi\rangle$.

1.2.1.3 Opérateurs adjoint et hermitique

Les opérateurs peuvent agir aussi bien sur l'espace des kets que sur l'espace des bras. L'action sur le bra se fait toutefois *par la droite*

$$(\langle\psi|) \cdot A = \langle\psi|A. \quad (1.32)$$

En général il n'y a pas de dualité entre $A|\psi\rangle$ et $\langle\psi|A$. Il faut introduire un autre opérateur A^\dagger tel que

$$A|\psi\rangle \longleftrightarrow \langle\psi|A^\dagger, \quad (1.33)$$

où A^\dagger est l'**adjoint de l'opérateur** A .⁶ On peut montrer que : $(A^\dagger)^\dagger = A$ et que $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$.

Une classe importante d'opérateurs est celle des **opérateurs auto-adjoints ou hermitiques**. Naïvement, un opérateur B est hermitique si $B^\dagger = B$.⁷

6. On peut définir l'adjoint A^\dagger de A par

$$(\langle\phi|, A|\psi\rangle) \stackrel{\text{def}}{=} (A^\dagger|\phi\rangle, |\psi\rangle). \quad (1.34)$$

L'apparition explicite des kets $|\psi\rangle$ et $|\phi\rangle$ sous entend que la définition de l'adjoint est relative à certains kets de l'espace des états. Par ailleurs, l'utilisation de la notation $(,)$ pour le produit scalaire permet de bien distinguer ce qui agit dans l'espace des kets de ce qui agit dans l'espace des bras (comparer cette équation avec la relation équivalente (1.37) écrite à l'aide des notations de Dirac). Elle sera particulièrement utile pour définir les opérateurs antiunitaires dont on donnera un bref exemple dans la partie sur le renversement du temps.

7. Suivant l'équation (1.34) une définition plus rigoureuse d'un opérateur hermitique, B , est donnée par

$$(\langle\phi|, B|\psi\rangle) = (B|\phi\rangle, |\psi\rangle) \implies B \text{ est hermitique sur la classe des états } |\psi\rangle \text{ et } |\phi\rangle, \quad (1.35)$$

De plus si l'on note par D l'opérateur correspondant au produit dyadique de $|\psi\rangle$ et $|\phi\rangle$ alors :

$$D = |\psi\rangle\langle\phi| \iff D^\dagger = |\phi\rangle\langle\psi|. \quad (1.36)$$

On peut aussi montrer que

$$\langle\phi|D|\psi\rangle = \langle\psi|D^\dagger|\phi\rangle^*, \quad (1.37)$$

Si D est un opérateur hermitique cette égalité se simplifie en : $\langle\phi|D|\psi\rangle = \langle\psi|D|\phi\rangle^*$.

1.2.2 Kets de base et représentations matricielles

L'importance des opérateurs hermitiques vient du théorème suivant :

Théorème 1 *Un opérateur hermitique a toutes ses valeurs propres réelles et les vecteurs propres correspondant à des valeurs propres différentes sont orthogonaux.*

Ce qui peut se résumer par :⁸

$$A^\dagger = A \quad \text{et} \quad A|a_n\rangle = a_n|a_n\rangle \implies \langle a_n|a_m\rangle = 0 \quad (a_n \neq a_m). \quad (1.38)$$

Puisqu'une quantité physique est réelle, les opérateurs hermitiques sont aussi appelés : **observables**.

Deuxième Postulat (principe de correspondance) : Toute grandeur physique mesurable est décrite par un opérateur agissant dans l'espace des états. Cet opérateur est une observable.

Exemples d'observables : les opérateurs position et impulsion, les opérateurs de spin S_x, S_y et S_z , les projecteurs : $P_n = |a_n\rangle\langle a_n|$.

1.2.2.1 Kets de base

Il est d'usage de normaliser les kets propres d'une observable de manière à ce qu'ils forment un **ensemble orthonormé** :

$$\langle a_n|a_m\rangle = \delta_{n,m} \quad (\text{orthonormalité}), \quad (1.39)$$

et $\delta_{n,m}$ est le symbole de Kronecker

$$\delta_{n,m} = \begin{cases} 1 & \text{si } n = m ; \\ 0 & \text{si } n \neq m . \end{cases} \quad (1.40)$$

Comme nous avons supposé, *par construction*, que l'espace des kets est sous-tendu par l'ensemble des kets propres des observables agissant sur cet espace, les kets propres de l'observable A forment nécessairement un **ensemble complet**.

Les kets propres normalisés d'une observable A forment donc un ensemble orthonormé complet. C'est donc une **base**. La donnée d'une base est bien sûr un préalable indispensable à toute analyse d'un système physique. C'est d'ailleurs ce qui a été fait dès le cours 1 en définissant les états propres de S_z , $|S_z; \pm\rangle$, comme étant les kets de base de l'espace associé aux degrés de liberté internes de spin.

Revenons (voir (1.23)) à ce point sur la décomposition d'un ket quelconque $|\psi\rangle$ de l'espace des états sur la base des kets propres de A :

$$|\psi\rangle = \sum_{m=1}^N c_m |a_m\rangle. \quad (1.41)$$

et sous-entend qu'un opérateur n'est généralement hermitique que par rapport à une certaine classe d'états de l'espace \mathcal{E} . Par exemple, le moment cinétique orbital \vec{L} , est hermitique sur la classe des fonctions 2π -périodiques.

8. **Mise en garde** : si à des valeurs propres différentes d'une observable correspondent des états propres orthogonaux la réciproque est fautive. On peut très bien avoir des états propres orthogonaux correspondant à une même valeur propre. On dit alors de cette valeur propre qu'elle est dégénérée.

En multipliant ce ket par $\langle a_n |$ et en utilisant l'orthonormalité des kets propres, (1.39), on trouve immédiatement l'expression des coefficients

$$c_n = \langle a_n | \psi \rangle. \quad (1.42)$$

En d'autres termes, nous avons :

$$|\psi\rangle = \sum_{m=1}^N |a_m\rangle \langle a_m | \psi \rangle. \quad (1.43)$$

L'axiome d'associativité nous permet de visualiser le produit $|a_m\rangle \langle a_m | \psi \rangle$ soit comme le nombre $\langle a_m | \psi \rangle$ multipliant le ket $|a_m\rangle$, soit, ce qui est équivalent, comme l'opérateur $|a_m\rangle \langle a_m |$ agissant sur le ket $|\psi\rangle$. Puisque $|\psi\rangle$ est un ket quelconque, on doit avoir

$$\boxed{\sum_{m=1}^N |a_m\rangle \langle a_m | = \mathbf{1} \quad (\text{complétude}),} \quad (1.44)$$

où $\mathbf{1}$ est l'opérateur identité dans l'espace des états. L'équation (1.44) porte le nom de **relation de fermeture** ou relation de complétude ou encore résolution de l'identité.

1.2.2.2 Représentations matricielles (mécanique des matrices de Heisenberg)

Montrons comment représenter un opérateur, par exemple Ω , par une matrice carrée. En utilisant deux fois la relation de fermeture, cet opérateur peut s'écrire

$$\Omega = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N |a_n\rangle \langle a_n | \Omega | a_m \rangle \langle a_m|. \quad (1.45)$$

Dans un espace des états à N dimensions il y a $N \times N$ nombres de la forme $\langle a_n | \Omega | a_m \rangle$. On peut arranger ces nombres de manière à former une matrice carrée de taille $N \times N$ dont les indices de lignes et colonnes apparaissent de la manière suivante

$$\Omega_{nm} \stackrel{\text{déf}}{=} \underset{\text{ligne}}{\langle a_n |} \Omega \underset{\text{colonne}}{| a_m \rangle}. \quad (1.46)$$

Explicitement, cette matrice peut s'écrire

$$\Omega \doteq \begin{pmatrix} \langle a_1 | \Omega | a_1 \rangle & \langle a_1 | \Omega | a_2 \rangle & \cdots \\ \langle a_2 | \Omega | a_1 \rangle & \langle a_2 | \Omega | a_2 \rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (1.47)$$

où le symbole \doteq correspond à "est représenté" par.

Remarque : dans le cas où les $\{|a_n\rangle\}$ sont des kets propres de Ω , la matrice associée est **diagonale**.

Passons maintenant à la représentation matricielles des états. Soit

$$|\phi\rangle = \Omega |\psi\rangle. \quad (1.48)$$

En agissant sur cette expression avec $\langle a_n |$ par la gauche et en utilisant la relation de fermeture, on obtient :

$$\langle a_n | \phi \rangle = \langle a_n | \Omega | \psi \rangle = \sum_{m=1}^N \langle a_n | \Omega | a_m \rangle \langle a_m | \psi \rangle, \quad (1.49)$$

ce qui peut se voir comme la multiplication d'une matrice par un vecteur colonne. On en déduit donc que les kets sont représentés par des vecteurs colonnes :

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^N c_n |a_n\rangle \doteq \begin{pmatrix} c_1 = \langle a_1 | \psi \rangle \\ c_2 = \langle a_2 | \psi \rangle \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad |\phi\rangle = \sum_{n=1}^N d_n |a_n\rangle \doteq \begin{pmatrix} d_1 = \langle a_1 | \phi \rangle \\ d_2 = \langle a_2 | \phi \rangle \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (1.50)$$

On peut procéder de même avec les bras et trouver qu'un bra est représenté par un vecteur ligne

$$\langle \phi | = (|\phi\rangle)^\dagger = \sum_{n=1}^N d_n^* \langle a_n | \doteq (d_1^* \quad d_2^* \quad \dots), \quad (1.51)$$

On retrouve alors bien toutes les propriétés du produit scalaire sesquilinéaire :

$$\langle \phi | \psi \rangle \doteq (d_1^* \quad d_2^* \quad \dots) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \sum_{n=1}^N d_n^* c_n. \quad (1.52)$$

La représentation matricielle permet d'ailleurs de s'assurer que le produit dyadique s'exprime bien comme une matrice $N \times N$:

$$|\psi\rangle\langle\phi| \doteq \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} (d_1^* \quad d_2^* \quad \dots) = \begin{pmatrix} c_1 d_1^* & c_1 d_2^* & \dots \\ c_2 d_1^* & c_2 d_2^* & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (1.53)$$

c'est-à-dire qu'il correspond à un opérateur.

Application au cas d'un spin $\frac{1}{2}$:

Prenons pour kets de base de l'espace des états décrivant les degrés de liberté de spin, les kets propres $|S_z; \pm\rangle$ de l'observable S_z . Utilisons la notation simplifiée

$$|\pm\rangle \stackrel{\text{déf}}{=} |S_z; \pm\rangle, \quad S_z |\pm\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |\pm\rangle. \quad (1.54)$$

Ces kets satisfont à toutes les propriétés d'une base (orthonormalité et complétude) :

$$\langle \pm | \pm \rangle = 1, \quad \langle \pm | \mp \rangle = 0, \quad |+\rangle\langle+| + |-\rangle\langle-| = \mathbf{1}, \quad (1.55)$$

où $\mathbf{1}$ est l'opérateur identité.

Sur cette base l'opérateur S_z se décompose de la manière suivante :

$$S_z = S_z \mathbf{1} = S_z \left(|+\rangle\langle+| + |-\rangle\langle-| \right) = \frac{\hbar}{2} \left(|+\rangle\langle+| - |-\rangle\langle-| \right), \quad (1.56)$$

où la relation de fermeture a été utilisée. Cet opérateur est bien un opérateur hermitique puisqu'il s'écrit comme une combinaison linéaire à coefficients réels des projecteurs $|+\rangle\langle+|$ et $|-\rangle\langle-|$ qui sont eux-mêmes des opérateurs hermitiques.

On adoptera la convention que les kets de base ont la représentation matricielle suivante :

$$|+\rangle \doteq \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |-\rangle \doteq \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (1.57)$$

Dans cette base, la représentation matricielle associée à l'opérateur S_z est donc :

$$S_z \doteq \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (1.58)$$

qui est bien diagonale puisque l'on est dans la base des kets propres de S_z .

Considérons maintenant les opérateurs :

$$S_+ = \hbar |+\rangle\langle-|, \quad S_- = \hbar |-\rangle\langle+|. \quad (1.59)$$

Ces opérateurs ne sont pas hermitiques, puisque $S_+^\dagger = S_- \neq S_+$. De plus, les kets de base $|\pm\rangle$ ne sont pas des kets propres de S_\pm . On a par exemple :

$$S_+ |+\rangle = 0, \quad S_+ |-\rangle = \hbar |+\rangle, \quad (1.60)$$

ce qui se traduit par le fait que les matrices associées à S_\pm sont non-diagonales :

$$S_+ \doteq \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_- \doteq \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.61)$$

1.2.3 A propos de la mesure

Soit un état :

$$|\psi\rangle = \sum_{m=1}^N c_m |a_m\rangle = \sum_{m=1}^N |a_m\rangle \langle a_m|\psi\rangle, \quad (1.62)$$

où $c_n = \langle a_n|\psi\rangle$, et les a_n sont les valeurs propres d'une observable A . Une mesure de A projette le système dans l'un des états propres de A . En d'autres termes :

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{mesure de } A} |a_n\rangle. \quad (1.63)$$

Par exemple, les atomes d'argent dont le spin est initialement orienté aléatoirement se retrouvent dans l'état $|S_z; +\rangle$ ou $|S_z; -\rangle$ après passage au travers d'un appareil de SG de type SG \hat{z} . Une mesure change donc l'état du système. La seule exception est lorsque l'état est déjà dans l'un des états propres de l'observable mesurée, auquel cas :

$$|a_n\rangle \xrightarrow{\text{mesure de } A} |a_n\rangle, \quad (1.64)$$

avec certitude, comme on le discutera dans la suite. Lorsqu'une mesure est responsable du changement de $|\psi\rangle$ en $|a_n\rangle$ on dit que la valeur mesurée de A est a_n . C'est dans ce sens que le résultat d'une mesure fournit l'une des valeurs propres de l'observable mesurée.

Troisième Postulat (postulat de la mesure) : la mesure d'une grandeur physique représentée par une observable A sur un système ne peut fournir que l'une des valeurs propres de l'opérateur A .

Etant donnée l'équation (1.62) qui correspond au ket d'état du système physique avant la mesure, nous ne savons pas à l'avance dans lequel des différents états $|a_n\rangle$ le système va être projeté à la suite de la mesure. Nous postulons toutefois que la probabilité de se trouver projeté dans un $|a_n\rangle$ particulier est donnée par :

$$\text{Probabilité de mesurer } a_n = |\langle a_n|\psi\rangle|^2, \quad (1.65)$$

pourvu que $|\psi\rangle$ soit normalisé. L'interprétation probabiliste du produit scalaire $|\langle a_n|\psi\rangle|^2$ est l'un des postulats fondamentaux de la mécanique quantique, et ne peut donc être prouvé.

Quatrième Postulat (interprétation probabiliste) : la mesure d'une grandeur physique représentée par une observable A , effectuée sur un système décrit par un état normalisé $|\psi\rangle$ donne le résultat a_n avec la probabilité : $\mathcal{P}_n = |\langle a_n|\psi\rangle|^2$ (cas d'un spectre discret et non dégénéré).

De manière générale, une probabilité doit être non négative. De plus, la probabilité totale est égale à 1. Ces deux conditions sont remplies par le quatrième postulat.

On définit l'**espérance quantique** de A par rapport à l'état $|\psi\rangle$ par :

$$\langle A \rangle \stackrel{\text{déf}}{=} \langle \psi|A|\psi \rangle. \quad (1.66)$$

Cette définition est en accord avec notre notion intuitive de **valeur moyenne mesurée** puisqu'elle peut s'écrire :

$$\langle A \rangle = \sum_n \sum_m \langle \psi|a_n\rangle \langle a_n|A|a_m\rangle \langle a_m|\psi\rangle = \sum_m \underbrace{a_m}_{\text{valeur mesurée } a_m} \underbrace{|\langle a_m|\psi\rangle|^2}_{\text{probabilité d'obtenir } a_m}. \quad (1.67)$$

Il est très important de ne pas confondre les valeurs propres avec la valeur moyenne. Par exemple, la valeur moyenne de S_z pour un spin 1/2 peut prendre *n'importe* quelle valeur entre $-\hbar/2$ et $+\hbar/2$, disons $0.273\hbar$; au contraire, la valeur propre de S_z est supposée ne prendre que deux valeurs, $\hbar/2$ ou $-\hbar/2$.

Afin de clarifier davantage la signification de la mesure en mécanique quantique, on introduit la notion de **mesure selective** ou *filtration*. Dans la Section 1.1 nous avons considéré un dispositif de

SG où seule l'une des composantes du spin peut passer au travers de l'appareil tandis que l'autre composante est totalement bloquée. Plus généralement, on peut imaginer un processus de mesure au moyen d'un dispositif qui ne sélectionne qu'un seul des kets propres de A , disons $|a_n\rangle$, et rejette tous les autres. C'est ce que l'on entend par mesure sélective ; on parle aussi de filtration parce que seul un des kets propres de A filtre au travers du dispositif. Mathématiquement, on peut dire que cette mesure sélective correspond à l'application de l'opérateur de projection P_n sur l'état $|\psi\rangle$:

$$P_n|\psi\rangle = |a_n\rangle\langle a_n|\psi\rangle. \quad (1.68)$$

Cinquième Postulat (réduction du paquet d'ondes) : si la mesure de l'observable A sur un système dans un état $|\psi\rangle$ donne le résultat a_n , l'état du système immédiatement après la mesure est la projection normée, $\frac{P_n|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|P_n|\psi\rangle}}$, de $|\psi\rangle$ sur le sous-espace propre associé à a_n .

Retour sur les systèmes de spin 1/2

Les résultats des expériences de SG combinés aux postulats de la mécanique quantique suffisent à déterminer non seulement les états propres de $S_{x,y}$, $|S_x; \pm\rangle$ et $|S_y; \pm\rangle$, mais aussi les opérateurs S_x et S_y eux-mêmes. Cette partie est traitée en TD (voir Sakurai). Les résultats sont donnés par :

$$|S_x; \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle \pm \frac{1}{\sqrt{2}}|-\rangle, \quad (1.69a)$$

$$|S_y; \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle \pm \frac{i}{\sqrt{2}}|-\rangle, \quad (1.69b)$$

et

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \left(|+\rangle\langle -| + |-\rangle\langle +| \right), \quad (1.70a)$$

$$S_y = \frac{\hbar}{2} \left(-i|+\rangle\langle -| + i|-\rangle\langle +| \right), \quad (1.70b)$$

où la notation abrégée $|\pm\rangle = |S_z; \pm\rangle$ a été utilisée. Ces résultats sont en accord avec les conjectures du premier cours, (1.10) et (1.15), basées sur une analogie avec la lumière polarisée linéairement et circulairement. Notons, en comparaison, que seule la différence de phase relative entre les composantes $|+\rangle$ et $|-\rangle$ est physiquement significative. De plus, les opérateurs S_{\pm} (1.59) peuvent maintenant s'écrire :

$$S_{\pm} = S_x \pm iS_y. \quad (1.71)$$

On peut alors montrer que les opérateurs S_x , S_y et S_z satisfont aux relations de commutation :⁹

$$[S_i, S_j] = i\hbar \sum_{k=x,y,z} \epsilon_{ijk} S_k, \quad (1.72)$$

et aux relations d'anti-commutation :

$$\{S_i, S_j\} = \frac{1}{2} \hbar^2 \delta_{ij}, \quad (1.73)$$

où le commutateur $[,]$ et l'anti-commutateur $\{, \}$ sont définis par :

$$[A, B] \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} AB - BA, \quad \{A, B\} \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} AB + BA. \quad (1.74)$$

Les relations de commutation (1.72) seront reconnues comme étant la réalisation la plus simple des relations de commutation du moment cinétique, dont la signification sera discutée en détail au

9. Dans l'équation (1.72), ϵ_{ijk} est le tenseur totalement antisymétrique d'ordre 3 (ou tenseur de Levi-Civita) qui vaut 0 si deux indices au moins sont égaux, +1 si ijk se déduit de xyz par une permutation circulaire et -1 dans le cas contraire.

chapitre 3. Au contraire, les relations d'anti-commutation (1.73) sont une propriété *spécifique* aux systèmes de spin 1/2.

Nous pouvons aussi définir l'opérateur $\vec{S} \cdot \vec{S}$, ou \vec{S}^2 pour faire court, de la manière suivante :

$$\vec{S}^2 \stackrel{\text{déf}}{=} S_x^2 + S_y^2 + S_z^2. \quad (1.75)$$

Du fait de (1.73) cet opérateur est juste l'opérateur identité à une constante multiplicative près

$$\vec{S}^2 = \left(\frac{3}{4}\right) \hbar^2 \mathbf{1}. \quad (1.76)$$

Il est évident que :

$$[\vec{S}^2, S_i] = 0. \quad (1.77)$$

L'équation (1.77) est valable quelle que soit la valeur du spin. Au contraire, l'équation (1.76) dépend de la valeur du spin. Pour un spin- s quelconque, elle devient : $\vec{S}^2 = s(s+1)\hbar^2 \mathbf{1}$ où s est un nombre quantique qui vaut 1/2 dans le cas des atomes d'argent ; nous y reviendrons plus en détail au chapitre sur le moment cinétique.

1.2.4 Observables compatibles, incompatibles et notion d'ECOC

Deux observables A et B sont dites **compatibles** lorsqu'elles commutent

$$[A, B] = 0, \quad (1.78)$$

et **incompatibles** lorsque

$$[A, B] \neq 0. \quad (1.79)$$

Par exemple, \vec{S}^2 et S_z sont des observables compatibles cependant que S_x et S_z sont des observables incompatibles.

Considérons le cas de deux observables compatibles A et B . Comme d'habitude, nous supposons que l'espace des kets est sous-tendu par les kets propres de A . On peut aussi voir le même espace des kets comme sous-tendu par les kets propres de B . Nous demandons alors : comment les kets propres de A sont liés aux kets propres de B lorsque A et B sont des observables compatibles ?

Avant de répondre à cette question nous devons aborder un point très important qui a été passé sous silence jusqu'à présent - le concept de *dégénérescence*. Supposons que deux (ou plus) kets propres de A qui sont linéairement indépendants aient la même valeur propre ; alors les valeurs propres des deux kets propres sont dites **dégénérées**. Dans un tel cas la notation $|a_n\rangle$ qui indexe le ket propre par sa seule valeur propre ne donne pas une description complète ; de plus, on peut se souvenir du théorème, présenté ci-dessus, concernant l'orthogonalité des différents kets propres ; il n'est valable qu'en l'absence de dégénérescence. Heureusement, dans ce type de situation, il existe généralement *une autre* observable compatible, disons B , qui peut être utilisée afin d'indexer les kets propres dégénérés.

Théorème 2 *Supposons que A et B soient des observables compatibles et que les valeurs propres de A soient non dégénérées ; alors, les éléments de matrice $\langle a_n | B | a_m \rangle$ sont diagonaux (rappelons ici que les éléments de matrice de A sont déjà diagonaux si les $\{|a_n\rangle\}$ sont utilisés comme des kets de base).*

Ce théorème implique que le ket $|a_n\rangle$ est simultanément ket propre de A et B . **Les observables compatibles A et B ont donc une base commune de kets propres.** Ceci est encore vrai lorsque les valeurs propres de A sont r -fois dégénérées

$$A|a_n^{(i)}\rangle = a_n|a_n^{(i)}\rangle \quad i = 1, \dots, r, \quad (1.80)$$

où $\langle a_n^{(i)} | a_n^{(j)} \rangle = \delta_{i,j}$.¹⁰

¹⁰. Dans le cas où $r = 1$ il n'y a pas de dégénérescence. De même, si il y a une dépendance linéaire entre certains kets propres la dégénérescence s'en trouve réduite. Avant d'affirmer qu'une valeur propre, disons a , est dégénérée, disons 2 fois, il faut donc bien vérifier que $\langle a^{(1)} | a^{(2)} \rangle = 0$.

Notons alors par $|a^{(i)}, b^{(i)}\rangle$ (pour simplifier on néglige l'indice n de a) un ket propre commun aux observables compatibles A et B . On a alors :

$$\begin{aligned} A|a^{(i)}, b^{(i)}\rangle &= a|a^{(i)}, b^{(i)}\rangle, \\ B|a^{(i)}, b^{(i)}\rangle &= b^{(i)}|a^{(i)}, b^{(i)}\rangle, \end{aligned}$$

où $i = 1, \dots, r$. En l'absence de dégénérescence ($r = 1$) cette notation est superflue. Elle prend toutefois toute son importance lorsqu'il y a des dégénérescences. Un exemple permet d'illustrer ce point.

Même si une discussion complète du moment cinétique orbital n'apparaîtra qu'au chapitre 3, le cours de L3 de mécanique ondulatoire introduit les valeurs propres des opérateurs \vec{L}^2 (le moment cinétique orbital au carré) et L_z (la composante du moment cinétique orbital suivant l'axe- z) qui sont : $\hbar^2 l(l+1)$ et $m_l \hbar$, respectivement, où l est un entier et $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$. Ces observables sont compatibles : $[\vec{L}^2, L_z] = 0$ et pour caractériser totalement un état du moment cinétique orbital il est nécessaire de spécifier *à la fois* l et m_l . Par exemple, si l'on se donne seulement $l = 1$ alors m_l peut prendre les valeurs 0, +1 ou -1 ; si l'on se donne seulement $m_l = 1$ alors l peut prendre les valeurs 1, 2, 3, 4, et ainsi de suite. Ce n'est donc qu'en spécifiant *à la fois* l et m_l que nous parvenons à caractériser de manière unique l'état de moment cinétique orbital en question. De manière générale, un **indice collectif** K est utilisé pour représenter les (a, b) de sorte que

$$|K\rangle = |a, b\rangle. \quad (1.81)$$

Nous pouvons généraliser ces considérations à la situation où il y a plusieurs (plus de deux) observables mutuellement compatibles, c'est-à-dire

$$[A, B] = [B, C] = [A, C] = \dots = 0. \quad (1.82)$$

Supposons que nous ayons déterminé l'ensemble maximal d'observables qui commutent ; c'est-à-dire que nous ne pouvons ajouter une observable de plus à notre liste sans violer (1.82). Les valeurs propres des opérateurs A, B, C, \dots peuvent avoir des dégénérescences mais si l'on spécifie la combinaison (a, b, c, \dots) , alors le ket correspondant qui est simultanément propre à A, B, C, \dots est spécifié de manière unique. On peut de nouveau utiliser l'indice collectif K représentant (a, b, c, \dots) . La relation d'orthonormalité pour

$$|K\rangle = |a, b, c, \dots\rangle \quad (1.83)$$

est donnée par

$$\langle K'' | K' \rangle = \delta_{K'', K'} = \delta_{a'', a'} \delta_{b'', b'} \delta_{c'', c'} \dots, \quad (1.84)$$

tandis que la relation de complétude, ou de fermeture, peut s'écrire comme

$$\sum_K |K\rangle \langle K| = \sum_a \sum_b \sum_c \dots |a, b, c, \dots\rangle \langle a, b, c, \dots| = \mathbf{1}. \quad (1.85)$$

On dit alors que l'ensemble des observables A, B, C, \dots forme un **ensemble complet d'observables qui commutent** ou ECOC.

Notons enfin que les postulats énoncés plus haut peuvent être généralisés au cas où il y a dégénérescence (voir les références plus bas).

Observables incompatibles et relation d'incertitude

Dans le cas de deux observables incompatibles A et B la notation $|a, b\rangle$ introduite plus haut n'a aucun sens puisqu'on ne peut mesurer à la fois A et B . Ceci se traduit par l'existence d'une relation d'incertitude :

$$\Delta a \Delta b \geq \frac{1}{2} |[A, B]| \quad A \text{ et } B \text{ opérateurs hermitiques,} \quad (1.86)$$

où l'écart-type est défini par :

$$\Delta a \stackrel{\text{déf}}{=} \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} = \sqrt{\langle (\Delta A)^2 \rangle}, \quad \Delta A \stackrel{\text{déf}}{=} A - \langle A \rangle, \quad (1.87)$$

et l'on a utilisé le fait que : $\langle (\Delta A)^2 \rangle = \langle (A^2 - 2A\langle A \rangle + \langle A \rangle^2) \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = \Delta a^2$.

Preuve : afin de démontrer (1.86), on va se servir des résultats suivants :

- l'inégalité de Schwarz :

$$\langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle \geq |\langle \alpha | \beta \rangle|^2, \quad (1.88)$$

qui est l'équivalent de la relation $|\vec{a}|^2 |\vec{b}|^2 \geq |\vec{a} \cdot \vec{b}|^2$ pour des vecteurs ordinaires.

- les valeurs propres d'un opérateur hermitique sont purement réelles.
- les valeurs propres d'un opérateur anti-hermitique, $C^\dagger = -C$, sont purement imaginaires.

Définissons alors :

$$|\alpha\rangle = \Delta A |\psi\rangle, \quad |\beta\rangle = \Delta B |\psi\rangle, \quad (1.89)$$

où $|\psi\rangle$ est un ket d'état quelconque. L'inégalité de Schwarz nous donne alors :

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle \langle (\Delta B)^2 \rangle \geq |\langle \Delta A \Delta B \rangle|^2, \quad (1.90)$$

où l'on a utilisé le fait que ΔA et ΔB sont hermitiques (pas de ΔA^\dagger ou de ΔB^\dagger dans le membre de droite). On peut alors écrire :

$$\Delta A \Delta B = \frac{1}{2} [\Delta A, \Delta B] + \frac{1}{2} \{\Delta A, \Delta B\}. \quad (1.91)$$

Le commutateur : $[\Delta A, \Delta B] = [A, B]$ de deux opérateurs hermitiques est un opérateur anti-hermitique : $[\Delta A, \Delta B]^\dagger = -[\Delta A, \Delta B]$. Par contre, l'anticommutateur $\{\Delta A, \Delta B\}$ de deux opérateurs hermitiques est hermitique. La moyenne sur un ket quelconque donne donc :

$$\langle \Delta A \Delta B \rangle = \frac{1}{2} \underbrace{\langle [A, B] \rangle}_{\text{imaginaire pur}} + \frac{1}{2} \underbrace{\langle \{\Delta A, \Delta B\} \rangle}_{\text{réel}}. \quad (1.92)$$

On a donc :

$$|\langle \Delta A \Delta B \rangle|^2 = \frac{1}{4} |\langle [A, B] \rangle|^2 + \frac{1}{4} |\langle \{\Delta A, \Delta B\} \rangle|^2 \geq \frac{1}{4} |\langle [A, B] \rangle|^2, \quad (1.93)$$

où la dernière inégalité est clairement satisfaite puisque le terme négligé ne peut qu'augmenter la valeur du membre de gauche. Ceci conduit alors à la relation d'incertitude :

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle \langle (\Delta B)^2 \rangle \geq \frac{1}{4} |\langle [A, B] \rangle|^2 \quad A \text{ et } B \text{ opérateurs hermitiques}, \quad (1.94)$$

soit l'équation (1.86).

1.2.5 Cas du spectre continu et lien avec la mécanique ondulatoire

Dans ce cours, nous n'avons pour l'instant considéré que des observables dont le spectre des valeurs propres est discret. En mécanique quantique, toutefois, il y a des observables avec un spectre continu. C'est le cas, par exemple, de p_z , la composante suivant l'axe z de l'impulsion d'une particule libre dans \mathbb{R}^3 . En mécanique quantique elle est aussi représentée par un opérateur hermitique que l'on note P_z . Contrairement à S_z les valeurs propres de P_z (dans les unités appropriées) peuvent prendre toutes les valeurs réelles de $-\infty$ à $+\infty$.

La théorie mathématique rigoureuse des espaces vectoriels sous-tendus par des kets propres ayant un spectre continu est insidieuse. La dimension de tels espaces est évidemment infinie. Heureusement, de nombreux résultats que nous avons donnés pour les espaces vectoriels de dimension finie avec des valeurs propres discrètes peuvent immédiatement être généralisés.

Commençons par l'équivalent de l'équation aux valeurs propres (1.20) qui, dans le cas d'un spectre continu, s'écrit

$$X|\xi\rangle = \xi|\xi\rangle, \quad (1.95)$$

où X est l'opérateur et ξ un nombre correspondant à sa valeur propre.

En poursuivant l'analogie, le symbole de Kronecker est remplacé par une fonction- δ de Dirac, et une somme discrète sur les valeurs propres $\{a_n\}$ par une intégrale sur la variable continue ξ ,

d'où

$$\begin{aligned}
 A|a_n\rangle &= a_n|a_n\rangle &\longrightarrow & X|\xi\rangle = \xi|\xi\rangle, \\
 \langle a_n|a_m\rangle &= \delta_{n,m} &\longrightarrow & \langle \xi|\xi'\rangle = \delta(\xi - \xi'), \\
 \sum_n |a_n\rangle\langle a_n| &= \mathbf{1} &\longrightarrow & \int d\xi |\xi\rangle\langle \xi| = \mathbf{1}, \\
 |\psi\rangle = \sum_m c_m|a_m\rangle &&\longrightarrow & |\psi\rangle = \int d\xi c(\xi)|\xi\rangle, \\
 c_n &= \langle a_n|\psi\rangle &\longrightarrow & c(\xi) = \langle \xi|\psi\rangle, \\
 \text{Probabilité d'être dans l'état } |a_n\rangle : |c_n|^2 &&\longrightarrow & \text{Densité de probabilité d'être dans } |\xi\rangle : |c(\xi)|^2, \\
 \langle a_n|A|a_m\rangle &= a_n\delta_{n,m} &\longrightarrow & \langle \xi|X|\xi'\rangle = \xi\delta(\xi - \xi'). \tag{1.96}
 \end{aligned}$$

1.2.5.1 Kets propres de l'opérateur position et représentation-q

Pour simplifier, plaçons-nous en dimension 1. Les kets de base utilisés sont ceux de l'opérateur position

$$X|x\rangle = x|x\rangle, \tag{1.97}$$

normalisés de telle manière à ce que la condition d'orthogonalité soit donnée par

$$\langle x''|x'\rangle = \delta(x'' - x'). \tag{1.98}$$

Un ket arbitraire représentant un état physique peut être développé sur la base des $|x\rangle$

$$|\psi\rangle = \int dx |x\rangle\langle x|\psi\rangle, \tag{1.99}$$

et le coefficient du développement $\langle x|\psi\rangle$ s'interprète de telle manière à ce que

$$|\langle x|\psi\rangle|^2 dx, \tag{1.100}$$

représente la probabilité pour trouver la particule dans un petit intervalle dx autour de la position x . Il en résulte que :

$$\boxed{|\langle x|\psi\rangle|^2 = |\psi(x)|^2 \text{ est une densité de probabilité.}} \tag{1.101}$$

Le produit scalaire $\langle x|\psi\rangle$ est généralement appelé la **fonction d'onde** $\psi(x)$ associée à l'état $|\psi\rangle$. Cette fonction étant généralement complexe, elle ne peut représenter une probabilité. On notera toutefois que

$$\boxed{\langle x|\psi\rangle = \psi(x) \text{ est une amplitude de probabilité.}} \tag{1.102}$$

Comme il a été dit plus haut, la donnée d'une base est équivalente à la donnée d'une représentation. Le choix de la base $|x\rangle$ implique que $\psi(x)$ est la fonction d'onde en représentation position (ou représentation- q).

Tout comme les coefficients c_n du cas discret, la fonction d'onde $\psi(x)$ apparaît, dans le formalisme de Dirac, comme un coefficient du développement du ket d'état sur la base des kets propres de l'observable position

$$|\psi\rangle = \int dx \psi(x) |x\rangle. \tag{1.103}$$

On retrouve alors le formalisme de la mécanique ondulatoire. En utilisant la relation de fermeture, le produit scalaire de deux kets peut en effet s'écrire

$$\langle \phi|\psi\rangle = \int dx \langle \phi|x\rangle\langle x|\psi\rangle = \int dx \phi^*(x)\psi(x). \tag{1.104}$$

De même :

$$\langle \psi|\psi\rangle = \int dx |\psi(x)|^2, \tag{1.105}$$

est bien une norme. Notons que si le ket d'état $|\psi\rangle$ est normalisé, on a : $\int dx |\psi(x)|^2 = 1$, qui correspond au fait que la somme des probabilités est égale à l'unité. Les fonctions d'onde normalisables sont des **fonctions de carré sommable**, *i.e.* pour lesquelles l'intégrale $\int dx |\psi(x)|^2$ converge.

L'espérance quantique de X dans un état $|\psi\rangle$ normalisé peut s'écrire :

$$\langle\psi|X|\psi\rangle = \int dx' \int dx'' \langle\psi|x'\rangle \underbrace{\langle x'|X|x''\rangle}_{=x'\delta(x'-x'')} \langle x''|\psi\rangle = \int dx' \psi^*(x') x' \psi(x'), \quad (1.106)$$

où l'on a utilisé les propriétés de la fonction- δ de Dirac pour effectuer l'une des intégrales. Ceci correspond bien à la moyenne de la position dans l'état $\psi(x)$. L'estimation des fluctuations de la position par rapport à cette valeur moyenne passe par l'évaluation du moment d'ordre deux de la variable aléatoire

$$\langle\psi|X^2|\psi\rangle = \int dx' \int dx'' \langle\psi|x'\rangle \underbrace{\langle x'|X^2|x''\rangle}_{=x'^2\delta(x'-x'')} \langle x''|\psi\rangle = \int dx' \psi^*(x') x'^2 \psi(x') \quad (1.107)$$

qu'il faut ensuite centrer afin d'obtenir l'écart quadratique moyen : $\Delta x = \sqrt{\langle\psi|X^2|\psi\rangle - \langle\psi|X|\psi\rangle^2}$.

Ces arguments se généralisent en dimension supérieure :

$$|\psi\rangle = \int d^3x |\vec{x}\rangle \langle\vec{x}|\psi\rangle = \int d^3x \psi(\vec{x}) |\vec{x}\rangle, \quad |\vec{x}\rangle = |x, y, z\rangle, \quad (1.108)$$

où $|\vec{x}\rangle$ est un ket propre simultané des observables X, Y et Z :

$$X|x, y, z\rangle = x|x, y, z\rangle, \quad Y|x, y, z\rangle = y|x, y, z\rangle, \quad Z|x, y, z\rangle = z|x, y, z\rangle. \quad (1.109)$$

Ces observables forment donc un ECOOC au sens de (1.83). Ceci implique que :

$$[X_i, X_j] = 0 \quad (\forall i, j). \quad (1.110)$$

1.2.5.2 Kets propres de l'opérateur impulsion et représentation-p

De même, on peut introduire la représentation- p de la mécanique ondulatoire en prenant pour kets de base les kets propres de l'observable impulsion

$$P|p\rangle = p|p\rangle, \quad \langle p'|p''\rangle = \delta(p' - p''). \quad (1.111)$$

On a alors :

$$|\psi\rangle = \int dp |p\rangle \underbrace{\langle p|\psi\rangle}_{\phi(p)} = \int dp \phi(p) |p\rangle, \quad (1.112)$$

où la fonction d'onde en représentation- p est donnée par : $\phi(p) = \langle p|\psi\rangle$. L'interprétation probabiliste de cette fonction d'onde est similaire au cas de la représentation- q : $|\phi(p)|^2$ est une densité de probabilité, *i.e.*, la probabilité pour que la particule ait une impulsion p à dp près.

Le calcul de valeurs moyennes se fait de la même manière qu'en représentation- q . L'espérance quantique de P dans un état normalisé s'écrit ainsi :

$$\langle\psi|P|\psi\rangle = \int dp' \int dp'' \langle\psi|p'\rangle \underbrace{\langle p'|P|p''\rangle}_{=p'\delta(p'-p'')} \langle p''|\psi\rangle = \int dp' \phi^*(p') p' \phi(p'), \quad (1.113)$$

Le moment d'ordre deux est quant à lui donné par :

$$\langle\psi|P^2|\psi\rangle = \int dp' \phi^*(p') p'^2 \phi(p'). \quad (1.114)$$

On peut alors en déduire l'écart quadratique moyen : $\Delta p = \sqrt{\langle\psi|P^2|\psi\rangle - \langle\psi|P|\psi\rangle^2}$.

Notons qu'en dimension 3, $|\vec{p}\rangle = |p_x, p_y, p_z\rangle$ est un état propre simultané des observables d'impulsion P_x, P_y et P_z . On a alors :

$$P_x|\vec{p}\rangle = p_x|\vec{p}\rangle, \quad P_y|\vec{p}\rangle = p_y|\vec{p}\rangle, \quad P_z|\vec{p}\rangle = p_z|\vec{p}\rangle. \quad (1.115)$$

Ces observables forment donc un ECOOC ce qui implique que :

$$[P_i, P_j] = 0 \quad (\forall i, j). \quad (1.116)$$

1.2.5.3 Relations de commutation canoniques

Les relations de commutation canoniques (RCC) sont données par :¹¹

$$[X_i, X_j] = 0, \quad [P_i, P_j] = 0, \quad [X_i, P_j] = i\hbar\delta_{i,j}. \quad (1.117)$$

En 1925, P. A. M. Dirac avait remarqué que ces RCC pouvaient être obtenues à partir de leur équivalent classique au moyen de la transformation :

$$\{\bullet, \bullet\} \rightarrow \frac{[\bullet, \bullet]}{i\hbar}, \quad (1.118)$$

où $\{\bullet, \bullet\}$ est le crochet de Poisson de la mécanique de Hamilton défini par :

$$\{A, B\} \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\partial A}{\partial q} \cdot \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial B}{\partial q} \cdot \frac{\partial A}{\partial p}. \quad (1.119)$$

Ceci provient du fait que le crochet de Poisson de la mécanique classique et le commutateur de la mécanique quantique ont des propriétés algébriques similaires. Ainsi, les relations :

$$\begin{aligned} [A, A] &= 0, & [A, B] &= -[B, A], & [A, c] &= 0, \quad (c \text{ est une variable ordinaire}), \\ [A + B, C] &= [A, C] + [B, C], & [A, BC] &= B[A, C] + [A, B]C, \\ [A, [B, C]] &+ [B, [C, A]] + [C, [A, B]] &= 0, \end{aligned}$$

où la dernière égalité est connue sous le nom d'identité de Jacobi, sont aussi valables pour le crochet de Poisson.

Les relations de commutation canoniques traduisent l'impossibilité, au niveau microscopique, d'avoir à la fois une position et une impulsion bien définies. Ces relations sont à l'origine du principe d'incertitude de Heisenberg qui stipule que la notion classique de trajectoire n'existe pas au niveau microscopique. En effet, des RCC et de l'équation (1.86), on obtient :

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (1.120)$$

quel que soit l'état du système.

En représentation- q , les éléments de matrice des opérateurs position et impulsion sont donnés par :¹²

$$\langle x' | X | x'' \rangle = x' \delta(x' - x''), \quad \langle x' | P | x'' \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \delta(x' - x''), \quad (1.121)$$

où la seconde équation sera démontrée au Chapitre 2.3, voir l'équation (2.137). Ces expressions sont compatibles avec les RCC. On peut le vérifier explicitement en évaluant l'action du commutateur sur des kets tests et en se souvenant qu'un opérateur agit sur tout ce qui se trouve à sa droite

$$\langle \phi | [X, P] | \psi \rangle = -i\hbar \int dx' \phi^*(x') \left(x' \frac{\partial}{\partial x'} - \frac{\partial}{\partial x'} x' \right) \psi(x') = +i\hbar \langle \phi | \psi \rangle. \quad (1.122)$$

De cette relation on déduit l'identité opératorielle $[X, P] = i\hbar, \forall |\psi\rangle, |\phi\rangle$.

Au moyen de ces éléments de matrice il est aisé de voir que la moyenne dans un état normalisé d'une fonction arbitraire de la position et/ou de l'impulsion peut s'écrire, en représentation- q :

$$\langle f(\vec{R}) \rangle = \int d^D r \psi^*(\vec{r}) f(\vec{r}) \psi(\vec{r}), \quad (1.123)$$

$$\langle g(\vec{P}) \rangle = \int d^D r \psi^*(\vec{r}) g(-i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}}) \psi(\vec{r}), \quad (1.124)$$

$$\langle h(\vec{R}, \vec{P}) \rangle = \int d^D r \psi^*(\vec{r}) h(\vec{r}, -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}}) \psi(\vec{r}). \quad (1.125)$$

11. On verra au prochain chapitre que la relation de commutation entre X et P provient du fait que P est le générateur des translations dans l'espace des positions.

12. Dans l'élément de matrice de P , c'est bien sur la fonction delta de Dirac qu'agit la dérivée.

Ces formules assurent que la valeur moyenne d'une grandeur physique, qui est une quantité mesurable expérimentalement, est bien réelle.

Ces arguments se généralisent aisément au cas de la représentation- p pour laquelle les éléments de matrices :

$$\langle p'|X|p''\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \delta(p' - p''), \quad \langle p'|P|p''\rangle = p' \delta(p' - p''), \quad (1.126)$$

sont compatibles avec les RCC.

1.2.5.4 Lien entre représentations

Il existe un lien entre les représentations $-q$ et $-p$:

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle = \int dp \phi(p) \langle x|p\rangle. \quad (1.127)$$

Pour établir ce lien il faut trouver l'expression du produit scalaire $\langle x|p\rangle$. On a¹³

$$\begin{aligned} \langle x|P|p\rangle &= p \langle x|p\rangle \quad (\text{action de } P \text{ sur } |p\rangle) \\ &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x|p\rangle \quad (\text{action de } P \text{ sur } \langle x|). \end{aligned} \quad (1.131)$$

On en déduit donc que

$$\frac{\partial}{\partial x} \langle x|p\rangle = \frac{i}{\hbar} p \langle x|p\rangle, \quad (1.132)$$

qui est une équation différentielle ne faisant intervenir que des variables ordinaires. Elle s'intègre immédiatement pour donner

$$\langle x|p\rangle = N e^{\frac{i}{\hbar} p x}, \quad (1.133)$$

où N est une constante de normalisation. Cette dernière se détermine au moyen de la condition d'orthogonalité des kets de base

$$\langle x'|x''\rangle = \delta(x' - x'') = \int dp \langle x'|p\rangle \langle p|x''\rangle = |N|^2 \int dp e^{\frac{i}{\hbar} p(x' - x'')} = |N|^2 2\pi\hbar \delta(x' - x''), \quad (1.134)$$

où l'équation (1.159) a été utilisée. D'où l'on déduit que : $N = 1/\sqrt{2\pi\hbar}$. On a donc

$$\boxed{\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} p x}.} \quad (1.135)$$

On retrouve donc que la relation de passage entre les représentations $-q$ et $-p$ est la transformée de Fourier (TF) :

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp \phi(p) e^{\frac{i}{\hbar} p x}. \quad (1.136)$$

13. Explicitement, il faut insérer deux fois la relation de fermeture pour la base $|x\rangle$ et procéder comme suit :

$$\langle x|P|p\rangle = \int dx' \int dx'' \langle x|x''\rangle \langle x''|P|x'\rangle \langle x'|p\rangle = \int dx' \langle x|P|x'\rangle \langle x'|p\rangle, \quad (1.128)$$

où l'on a utilisé la relation d'orthonormalité $\langle x|x''\rangle = \delta(x - x'')$ pour éliminer l'intégrale sur x'' . Dans le terme de droite, on reconnaît alors l'élément de matrice de P dans la base $|x\rangle$, équation (1.121). Ceci conduit à :

$$\langle x|P|p\rangle = -i\hbar \int dx' \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - x') \langle x'|p\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \int dx' \delta(x - x') \langle x'|p\rangle. \quad (1.129)$$

La fonction δ permet d'éliminer la dernière intégrale ce qui conduit donc bien à : $\langle x|P|p\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x|p\rangle$ où $\langle x|p\rangle$ est une fonction de la variable x . On pourrait noter cette dernière : $\langle x|p\rangle = \psi_p(x)$. L'équation (1.135) montre que cette fonction, qui correspond à la représentation- q d'un état propre de l'opérateur position, n'est rien d'autre que l'onde plane :

$$\langle x|p\rangle = \psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} p x}. \quad (1.130)$$

Ces résultats se généralisent aisément à une dimension D quelconque :

$$\langle \vec{x} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{D/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}}, \quad (1.137)$$

et

$$\phi(\vec{p}, t) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{D/2}} \int_{\mathbb{R}^D} d^D r \psi(\vec{r}, t) e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}}, \quad (1.138)$$

$$\psi(\vec{r}, t) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{D/2}} \int_{\mathbb{R}^D} d^D p \phi(\vec{p}, t) e^{+\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}}. \quad (1.139)$$

Notons que l'on a adopté une convention symétrique pour la TF et la TF inverse et des notations différentes pour la fonction et sa TF (une fonction est généralement différente de sa TF).

1.2.5.5 Le paquet d'ondes gaussien

Afin d'illustrer le formalisme présenté ci-dessus, considérons un exemple physique : le paquet d'ondes gaussien, dont la fonction d'onde en représentation- q est donnée par :

$$\psi(x) = \langle x | \psi \rangle = \left(\frac{2}{\pi a^2} \right)^{1/4} e^{ik_0 x - \frac{x^2}{a^2}}. \quad (1.140)$$

Cette fonction correspond à une onde plane de nombre d'onde k_0 modulée par un profil gaussien de largeur a centré autour de l'origine. La densité de probabilité, $|\langle x | \psi \rangle|^2$, est une fonction paire de x qui décroît exponentiellement et devient négligeable pour $|x| > a$. La fonction $\psi(x)$ est donc de carré sommable et a été normalisée à l'unité.¹⁴ Le calcul des moyennes de l'opérateur position donne :

$$\langle X \rangle = 0, \quad \langle X^2 \rangle = \frac{a^2}{4}, \quad \Delta x = \frac{a}{2}, \quad (1.142)$$

en accord avec le profil gaussien du paquet d'ondes. De même, le calcul des moyennes de l'opérateur impulsion donne :

$$\langle P \rangle = p_0 = \hbar k_0, \quad \langle P^2 \rangle = p_0^2 + \frac{\hbar^2}{a^2}, \quad \Delta p = \frac{\hbar}{a}. \quad (1.143)$$

Des équations (1.143) et (1.142) on déduit que le principe d'incertitude est satisfait avec cette particularité du paquet d'onde gaussien qu'il a une incertitude minimale :

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2} \quad (\text{paquet d'ondes gaussien}), \quad (1.144)$$

indépendante de a .

La particularité de la fonction gaussienne est que sa TF est aussi une gaussienne. Le calcul de la TF inverse de l'équation (1.140) donne en effet :

$$\phi(p) = \langle p | \phi \rangle = \left(\frac{a^2}{2\pi\hbar^2} \right)^{1/4} e^{-\frac{a^2}{4\hbar^2} (p-p_0)^2}, \quad (1.145)$$

qui correspond bien à un paquet d'ondes gaussien dans l'espace des impulsions, centré autour de $p_0 = \hbar k_0$ et d'extension \hbar/a . Cette fonction a la dimension d'une densité de probabilité dans l'espace des impulsions et en dimension 1 et est automatiquement normalisée à l'unité puisque sa TF l'était. A l'aide de ce paquet d'ondes on peut retrouver le résultat des équations (1.142) et (1.143).

14. En dimension D , une fonction d'onde normalisable a pour dimension

$$[\psi] = \frac{1}{(\text{longueur})^{D/2}}. \quad (1.141)$$

Sur cet exemple, on comprend que la TF encode la dualité entre l'espace (direct) des positions et l'espace (réciproque) des impulsions. Cette dualité est équivalente au principe d'incertitude puisque, d'après les propriétés de la TF, à une fonction étendue dans l'espace direct correspond une fonction étroite dans l'espace réciproque, et vice versa. Ceci est bien en accord avec le fait que l'extension spatiale de $\psi(x)$ est donnée par l'écart quadratique sur la position $\Delta x = a/2$ et que l'extension spatiale de $\phi(p)$ est donnée par l'écart quadratique sur l'impulsion $\Delta p = \hbar/a$.

A ce point, il est intéressant de considérer deux cas limites :

- $a \rightarrow \infty$ pour lequel on a : $\Delta x \rightarrow \infty$ et $\Delta p \rightarrow 0$. Dans cette limite $\psi(x)$ doit tendre vers une onde plane d'extension spatiale infinie et de nombre d'onde k_0 tandis que $\phi(p)$ doit se réduire à une fonction très localisée autour de $p = \hbar k_0$.
- $a \rightarrow 0$ pour lequel on a : $\Delta x \rightarrow 0$ et $\Delta p \rightarrow \infty$. Ce cas correspond à un paquet ultra-localisé autour de l'origine dans l'espace des coordonnées et dont l'impulsion est quelconque.

Afin de procéder de manière plus quantitative, réécrivons les paquets d'ondes (1.140) et (1.145) en fonction de Δp et Δx , respectivement.

$$\psi(x) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta x} \right)^{1/2} e^{ik_0 x - \frac{x^2}{4\Delta x^2}} = \left(2\sqrt{2\pi} \Delta x \right)^{1/2} e^{ik_0 x} \delta^{(\Delta x)}(x), \quad (1.146a)$$

$$\phi(p) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta p} \right)^{1/2} e^{-\frac{(p-p_0)^2}{4\Delta p^2}} = \left(2\sqrt{2\pi} \Delta p \right)^{1/2} \delta^{(\Delta p)}(p - p_0), \quad (1.146b)$$

où l'on a introduit la fonction

$$\delta^{(\varepsilon)}(z) = \frac{1}{2\sqrt{\pi} \varepsilon} e^{-\frac{z^2}{4\varepsilon^2}}. \quad (1.147)$$

Dans l'équation (1.147) le terme en facteur de l'exponentielle est tel que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dz \delta^{(\varepsilon)}(z) = 1. \quad (1.148)$$

La fonction $\delta^{(\varepsilon)}(z)$ a les dimensions de $1/z$ puisque ε et z ont les mêmes dimensions. Cette fonction a une largeur de l'ordre de ε et une hauteur de l'ordre de $1/\varepsilon$. Lorsque $\varepsilon \rightarrow 0$, la fonction $\delta^{(\varepsilon)}(z)$ devient infiniment haute et étroite. Dans cette limite, elle tend vers la "fonction" δ de Dirac :

$$\delta(z) \stackrel{\text{déf}}{=} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \delta^{(\varepsilon)}(z) \quad (\text{"fonction" } \delta \text{ de Dirac}). \quad (1.149)$$

La "fonction" δ de Dirac est non-analytique comme en témoigne le fait que :

$$\delta(z) = \begin{cases} \infty & \text{si } z = 0 ; \\ 0 & \text{si } z \neq 0 . \end{cases} \quad (1.150)$$

Elle n'est donc pas véritablement une fonction au sens ordinaire du terme mais plutôt une fonction généralisée ou une distribution. C'est une fonction paire qui est telle que :

$$\delta(cz) = \frac{1}{|c|} \delta(z), \quad \delta(-x) = \delta(x) \quad (\text{fonction paire}). \quad (1.151)$$

Une autre propriété très importante de la fonction δ est :

$$\int_{z_{\min}}^{z_{\max}} dz f(z) \delta(z - z_0) = \begin{cases} f(z_0) & \text{si } z_{\min} \leq z_0 \leq z_{\max} ; \\ 0 & \text{sinon} . \end{cases} \quad (1.152)$$

Revenons alors au cas du paquet d'ondes gaussien en représentation- p (1.146b). On peut alors définir :

$$\phi_{k_0}(p) = \langle p | \hbar k_0 \rangle = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{1}{(2\sqrt{2\pi} \Delta p)^{1/2}} \phi(p) = \delta(p - \hbar k_0), \quad (1.153)$$

qui correspond à la représentation- p de la fonction d'onde d'une particule dont l'impulsion est parfaitement bien déterminée. La fonction d'onde correspondante en représentation- q est donnée par la TF inverse :

$$\psi_{k_0}(x) = \langle x | \hbar k_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \delta(p - \hbar k_0) e^{\frac{i}{\hbar} p x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i k_0 x}, \quad (1.154)$$

qui est bien une onde plane, voir (1.130). Inversement, la TF de ψ permet de visualiser le fait qu'un état d'impulsion parfaitement bien déterminé correspond à une combinaison linéaire d'ondes planes occupant tout l'espace

$$\delta(p - \hbar k_0) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{i}{\hbar}(p - \hbar k_0)x}, \quad (1.155)$$

ce qui est en accord avec le principe d'incertitude. De la dernière équation, on déduit aussi les formules d'intégration suivantes qui sont très importantes en pratique :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{i}{\hbar}(p - \hbar k_0)x} = 2\pi\hbar \delta(p - \hbar k_0) \quad (1.156)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-i(k - k_0)x} = 2\pi \delta(k - k_0). \quad (1.157)$$

Ces formules permettent par exemple de donner un sens au produit scalaire de deux ondes planes $\psi_{k_1}(x)$ et $\psi_{k_2}(x)$:

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi_{k_1}^*(x) \psi_{k_2}(x) = \delta(k_2 - k_1) \quad (\psi_{k_i}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i k_i x}).} \quad (1.158)$$

On peut bien sûr donner l'équivalent de ces résultats en représentation- p . Par exemple :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{\frac{i}{\hbar} p(x' - x'')} = 2\pi\hbar \delta(x' - x''). \quad (1.159)$$

1.2.6 Deux résultats exemplaires : l'oscillateur harmonique et l'atome d'hydrogène

Le formalisme de Dirac nous a permis de construire une mécanique quantique en l'absence de toute référence à une représentation. La mécanique des matrices de Heisenberg (1925) et la mécanique ondulatoire de Schrödinger (1926), qui sont les deux premières constructions de la mécanique quantiques, ont alors été obtenues comme deux cas particuliers de ce formalisme général.

Les premières applications des deux premières constructions ont porté sur l'évaluation du spectre de l'oscillateur harmonique et de l'atome d'hydrogène. Rappelons qu'en mécanique classique, l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique est donné par :

$$\boxed{H(\vec{p}, \vec{r}) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \vec{r}^2 \quad (\text{oscillateur harmonique}),} \quad (1.160)$$

et celui de l'atome H est donné par :

$$\boxed{H(\vec{p}, \vec{r}) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e'^2}{r}, \quad e'^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (\text{atome d'hydrogène}).} \quad (1.161)$$

Le passage à la mécanique quantique se fait en associant aux grandeurs physiques des observables : $\vec{r} \rightarrow \vec{R}$, $\vec{p} \rightarrow \vec{P}$. L'Hamiltonien classique devient ainsi un opérateur agissant dans l'espace des états : $H(\vec{r}, \vec{p}) \rightarrow H(\vec{R}, \vec{P})$. L'objectif est ensuite, pour chaque modèle, de résoudre une équation aux valeurs et fonctions propres :

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (1.162)$$

c'est-à-dire de déterminer E (le spectre en énergie) ainsi que les états $|\psi\rangle$ associés à un H donné. Notons que la résolution de cette équation dans le cadre de la mécanique des matrices est essentiellement algébrique (diagonalisation de la matrice associée à H). Tandis que dans le cadre de la mécanique ondulatoire l'approche est plutôt analytique (résolution d'une équation différentielle voire aux dérivées partielles).

Tous calculs faits, pour l'oscillateur harmonique à une dimension, le spectre en énergie est donné par :

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n \in \mathbb{N} \quad (\text{oscillateur harmonique unidimensionnel}), \quad (1.163)$$

où ω est la pulsation associée à l'oscillateur et n correspond au nombre de quanta de vibration. Ce résultat a été obtenu pour la première fois au moyen de la mécanique des matrices. Peu de temps après il a été confirmé par Schrödinger dans le cadre de la mécanique ondulatoire. A l'époque le succès de l'équation (1.163) provenait du fait que

- dans la limite $n \gg 1$ la mécanique des matrices permet de retrouver la relation de Planck (1900)

$$E_n \simeq n\hbar\omega = nhf \quad (\text{relation de Planck}), \quad (1.164)$$

où f est la fréquence des oscillations.

- l'énergie de l'état fondamental, $n = 0$, de l'OH est non nulle

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega. \quad (1.165)$$

C'est l'**énergie dite de point zéro** de l'oscillateur qui est une conséquence des fluctuations quantiques qui ne permettent jamais à la particule d'être totalement au repos.

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, le spectre en énergie est donné par :

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \frac{e'^2}{a_0}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me'^2}, \quad n \in \mathbb{N}^* \quad (\text{atome d'hydrogène}), \quad (1.166)$$

où a_0 est le rayon de Bohr. Ce résultat a été obtenu pour la première fois au moyen de la mécanique ondulatoire. Son importance vient du fait qu'il redonne bien le résultat de Bohr (1913) qui est lui-même en accord avec les expériences de spectroscopie.

1.2.7 Bilan du cours

- Le formalisme de Dirac permet de construire une mécanique quantique en l'absence de toute référence à une représentation. Cette construction repose essentiellement sur le principe de superposition. Elle généralise la mécanique des matrices et la mécanique ondulatoire et permet de décrire des systèmes qui n'ont pas d'équivalent classique.
- Un état physique correspond à un ket dans un espace vectoriel complexe, l'espace des kets (premier postulat). La correspondance par dualité associe à chaque ket $|\psi\rangle$ de l'espace des kets un bra, $\langle\psi|$, de l'espace des bras.
- On définit un produit scalaire entre deux kets. Il faut connaître les propriétés de ce produit scalaire (sesquilineaire).
- Une grandeur physique correspond à une observable agissant sur les kets ou les bras (deuxième postulat - principe de correspondance). Il faut connaître les définitions de l'adjoint d'un opérateur et d'un opérateur hermitique ou auto-adjoint.
- L'espace des kets est sous-tendu par l'ensemble des kets propres d'une observable agissant sur le système. Il faut savoir ce qu'est l'équation aux valeurs propres d'un opérateur (valeurs propres, kets propres). L'ensemble de ces kets propres forment une base. Il faut connaître la définition d'une base (ensemble complet de kets linéairement indépendants). Il faut savoir ce qu'est une relation de fermeture. On distingue les bases discrètes des bases continues. Il faut savoir les utiliser.

- La donnée d'une base est équivalente à celle d'une représentation. Si on choisit les kets de base $\{|a\rangle\}$ associés à une observable A on dit qu'on est en représentation A . Il faut savoir passer du formalisme de Dirac à celui de Heisenberg (représentation matricielle des états et des opérateurs) et à celui de Schrödinger (représentations- q et $-p$).
- Des observables compatibles ont une base de kets propres en commun. Si une observable a des valeurs propres dégénérées, on peut spécifier l'état du système de manière unique en formant le ket simultanément propre à un ensemble d'observables qui commutent. Il faut savoir ce qu'est le concept de dégénérescence et celui d'ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC).
- Il faut connaître les principes fondamentaux de la mesure en mécanique quantique (troisième, quatrième et cinquième postulats).
- Deux opérateurs qui ne commutent pas sont dits incompatibles. Il faut connaître les relations de commutation canoniques.
- L'incompatibilité entre deux opérateurs est à l'origine du principe d'incertitude (fluctuations quantiques).
- L'incompatibilité entre \vec{R} et \vec{P} est liée à la dualité (au sens de la transformée de Fourier) entre l'espace direct (des positions) et l'espace réciproque (des impulsions). Il faut connaître les définitions de la TF et de la TF inverse et savoir les appliquer.
- La mécanique quantique a un caractère intrinsèquement probabiliste. Il faut savoir calculer des moyennes et écarts quadratiques.
- Il faut savoir ce qu'est une fonction δ de Dirac et en connaître les principales propriétés.
- Les premiers résultats spectaculaires des mécaniques matricielle et ondulatoire ont porté sur l'oscillateur harmonique et l'atome d'hydrogène. Il faut connaître l'expression du spectre de l'oscillateur harmonique 1D et de l'atome H.

1.2.8 Références

Ce cours est tiré du Chapitre 1 de Sakurai [5].

Le formalisme de Dirac et les postulats de la mécanique quantique sont présentés dans tous les livres de mécanique quantique. Voir, par exemple :

- Aslangul [1] : Tome 1, Chapitres 12 et 13.
- C. Cohen-Tannoudji [3] : Tome 1, Chapitres 2 et 3.
- Messiah [4], Tome 1, Chapitres 7 et 8.

1.2.9 Petits exercices

1. Soient $|\psi\rangle$ et $|\phi\rangle$ deux kets appartenant à un même espace des kets \mathcal{E} . A quel espace appartiennent les produits suivants :

- (a) $\langle\psi|\phi\rangle$,
- (b) $|\phi\rangle|\psi\rangle$,
- (c) $|\psi\rangle\langle\phi|$.

Ces produits ont-ils tous un sens ?

2. Démontrer le Théorème 1.
3. Soit A une observable de kets propres $\{|a_n\rangle\}$ et de valeurs propres (non dégénérées) $\{a_n\}$. Le système est supposé être dans un ket d'état arbitraire $|\psi\rangle$ normalisé. Montrer que la somme des probabilités $P_n = |\langle a_n|\psi\rangle|^2$ est égale à l'unité.
4. On considère un spin 1/2. L'espace des états est sous-tendu par les kets propres de S_z dont la représentation matricielle est donnée par (1.57). Exprimer la représentation matricielle de S_x , S_y et S_z à l'aide des matrices de Pauli σ_x , σ_y et σ_z :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.167)$$

En déduire une relation générale entre \vec{S} et $\vec{\sigma}$.

5. Démontrer le Théorème 2.
6. Soit $\{|a_n\rangle\}$ une base discrète de l'espace des kets et $|\psi\rangle = \sum_m c_m |a_m\rangle$ un ket d'état quelconque. Exprimer la représentation- q de $|\psi\rangle$ en fonction de celle des $\{|a_n\rangle\}$. Ces dernières seront notées : $u_n(x) = \langle x|a_n\rangle$. Montrer que :

$$\int dx u_n^*(x) u_m(x) = \delta_{n,m}, \quad \sum_n u_n(x) u_n^*(x') = \delta(x - x'). \quad (1.168)$$

L'utilisation d'une base discrète sur laquelle sont développés les kets d'états et d'une base continue pour les représenter est très fréquente en mécanique quantique. Donner deux exemples dans lesquels ce type de représentation intervient en précisant dans chaque cas à quelle observable sont associées les bases discrète et continue.

7. La mécanique de Hamilton décrit un système mécanique constitué d'une particule dans \mathbb{R}^D au moyen des composantes de sa coordonnée q_α et de son impulsion p_α ($\alpha = 1, \dots, D$).
- (a) Evaluer les crochets de Poisson : $\{q_\alpha, p_\beta\}$, $\{q_\alpha, q_\beta\}$ et $\{p_\alpha, p_\beta\}$.
- (b) Comparer les résultats obtenus à ceux des RCC de la mécanique quantique.
8. Considérons une particule dans \mathbb{R}^D . Evaluer le commutateur : $[\vec{R}, \vec{P}]$, faisant intervenir les vecteurs \vec{R} et \vec{P} . Comparer le résultat obtenu à celui de : $[R_\alpha, P_\beta]$, faisant intervenir les composantes de ces mêmes vecteurs ($\alpha, \beta = 1, \dots, D$).
9. Par analogie avec l'hydrodynamique on peut montrer qu'il existe une équation de continuité qui correspond à une équation locale de conservation de la probabilité (grandeur globalement conservée) :

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0, \quad (1.169a)$$

$$\rho(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}, t)^* \psi(\vec{r}, t), \quad (1.169b)$$

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{2im} \left(\psi(\vec{r}, t)^* \vec{\nabla}_{\vec{r}} \psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t) \vec{\nabla}_{\vec{r}} \psi(\vec{r}, t)^* \right), \quad (1.169c)$$

où ρ est la densité de probabilité de présence de la particule et \vec{j} la densité de courant de probabilité associée. Justifier la forme du courant de probabilité (1.169c). Quel est le courant de probabilité associé à une onde plane ?

10. Montrer qu'en représentation- p , l'opérateur position \vec{R} est représenté par l'opérateur différentiel $+i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{p}}$.
11. A partir de l'équation (1.146a), montrer que, dans la limite $\Delta x \rightarrow 0$, la fonction d'onde en représentation- q peut s'écrire : $\psi(x) = \delta(x)$ et qu'il lui correspond une fonction d'onde en représentation- p $\phi(p) = 1/\sqrt{2\pi\hbar}$. En déduire qu'un état dont la position est parfaitement bien déterminée correspond à une combinaison linéaire d'ondes ayant toutes les impulsions possibles.

1.3 Evolution temporelle

On s'intéresse ici à la **dynamique** du système quantique, *i.e.*, à l'équivalent quantique des équations de Newton de la mécanique classique. Ces équations vont nous permettre, connaissant le ket d'état du système $|\psi(t_0)\rangle$ à un certain instant t_0 , de déterminer le ket d'état $|\psi(t)\rangle$ à un instant arbitraire.

Il est important de remarquer qu'en mécanique quantique, le temps est un simple paramètre. Ce n'est pas une observable comme le sont la position ou l'impulsion. L'interprétation probabiliste reste donc la même :

$$|\langle \vec{r} | \psi(t) \rangle|^2 d^D r = |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^D r, \quad (1.170)$$

est la probabilité de trouver la particule décrite par la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$, à la position \vec{r} à $d^D r$ près, à l'instant t . Par analogie avec l'hydrodynamique on peut montrer qu'il existe une équation de continuité qui correspond à une équation locale de conservation de la probabilité (grandeur globalement conservée) :

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0, \quad (1.171a)$$

$$\rho(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}, t)^* \psi(\vec{r}, t), \quad (1.171b)$$

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{2im} \left(\psi(\vec{r}, t)^* \vec{\nabla}_{\vec{r}} \psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t) \vec{\nabla}_{\vec{r}} \psi(\vec{r}, t)^* \right), \quad (1.171c)$$

où ρ est la densité de probabilité de présence de la particule et \vec{j} la densité de courant de probabilité associée. Une fois $|\psi(t)\rangle$ déterminé, le calcul des valeurs moyennes d'observables se généralise aussi aisément :

$$\langle h(\vec{R}, \vec{P}) \rangle(t) = \langle \psi(t) | h(\vec{R}, \vec{P}) | \psi(t) \rangle = \int d^D r \psi^*(\vec{r}, t) h(\vec{r}, -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}}) \psi(\vec{r}, t), \quad (1.172)$$

où la moyenne temporelle est ici écrite dans le **point de vue de Schrödinger**. Dans la suite, on présentera un autre point de vue, généralement mieux adapté à l'étude de la dynamique quantique d'un système physique, qui est le **point de vue de Heisenberg**.

1.3.1 L'opérateur d'évolution U

Sixième Postulat (évolution temporelle) : L'évolution temporelle du ket d'état $|\psi(t)\rangle$ est gouvernée par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = H(t) |\psi(t)\rangle, \quad (1.173)$$

où l'opérateur Hamiltonien, $H(t)$, qui correspond à l'observable associée à l'énergie totale du système, dépend éventuellement du temps.

Cette équation est du premier ordre en temps. Il n'y a donc qu'une seule inconnue que l'on peut prendre comme la valeur du ket d'état à l'instant initial, $|\psi(t_0)\rangle$.

Etudier la dynamique du système quantique consiste à trouver la relation permettant de passer de $|\psi(t_0)\rangle$ à $|\psi(t)\rangle$:

$$|\psi(t_0)\rangle \xrightarrow{\text{évolution temporelle}} |\psi(t)\rangle. \quad (1.174)$$

Pour ce faire, on définit l'**opérateur d'évolution** $U(t, t_0)$

$$|\psi(t)\rangle \stackrel{\text{déf}}{=} U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle. \quad (1.175)$$

Toute l'information sur la dynamique est contenue dans l'opérateur U . Résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps pour un état initial quelconque revient à trouver U . C'est un problème central à la mécanique quantique.

En combinant (1.173) et (1.175) on obtient

$$\boxed{i\hbar \frac{dU(t, t_0)}{dt} = H(t)U(t, t_0), \quad U(t_0, t_0) = \mathbf{1},} \quad (1.176)$$

qui est vraie $\forall |\psi(t_0)\rangle$.

Quelques propriétés de l'opérateur d'évolution :

- L'opérateur d'évolution est unitaire :

$$U(t, t_0)^\dagger U(t, t_0) = \mathbf{1}. \quad (1.177)$$

L'unitarité de U est équivalente à l'hermiticité de H . Elle implique que si le ket d'état est normalisé à un instant t_0 alors il le reste $\forall t$.

- Loi de composition :

$$U(t_2, t_0) = U(t_2, t_1)U(t_1, t_0) \quad (t_2 > t_1 > t_0). \quad (1.178)$$

Les solutions de l'équation (1.176) peuvent être réparties en trois grandes classes :

1. **cas où H ne dépend pas du temps** : c'est le cas le plus simple.

$$\boxed{U(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)}.} \quad (1.179)$$

2. **cas où H dépend du temps mais $[H(t), H(t')] = 0, \forall(t, t')$** :

$$\boxed{U(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t')}.} \quad (1.180)$$

3. **cas où H dépend du temps et $[H(t), H(t')] \neq 0, \forall(t, t')$** : dans ce cas il n'y a pas d'expression simple pour U . On peut montrer que dans ce cas l'opérateur d'évolution peut s'écrire comme une série de Dyson.

Dans toute la suite on supposera pour simplifier que H ne dépend pas du temps (cas 1).

1.3.2 Action de U sur un ket d'état

Afin de déterminer l'action de U sur un ket d'état arbitraire, le choix de la base est important. Une base d'importance cruciale est celle des états propres de H . En supposant que le spectre de H est discret (et non-dégénéré) on introduit un ensemble orthonormé complet de kets propres $\{|E_n\rangle\}$ de H associés aux valeurs propres (réelles) $\{E_n\}$:

$$H|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle, \quad \langle E_n|E_m\rangle = \delta_{n,m}, \quad \sum_n |E_n\rangle\langle E_n| = \mathbf{1}. \quad (1.181)$$

L'opérateur d'évolution est une fonction de H et sa décomposition sur la base des $\{|E_n\rangle\}$ est donc diagonale. En introduisant deux fois la relation de fermeture, on montre en effet que

$$U = \sum_n \sum_m |E_n\rangle\langle E_n|U|E_m\rangle\langle E_m| = \sum_n \sum_m |E_n\rangle \underbrace{\langle E_n|e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)}|E_m\rangle}_{e^{-\frac{i}{\hbar} E_n(t-t_0)} \delta_{n,m}} \langle E_m|, \quad (1.182)$$

ce qui conduit à

$$U(t, t_0) = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n(t-t_0)} |E_n\rangle\langle E_n|, \quad (1.183)$$

qui est bien diagonal dans la base des $\{|E_n\rangle\}$. Il ne reste alors plus qu'à développer l'état initial sur cette même base

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_k c_k(t_0) |E_k\rangle, \quad (1.184)$$

et l'on obtient l'expression générale du ket d'état à l'instant t

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k \underbrace{c_k(t_0)}_{\text{information sur l'état initial}} \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar} E_k(t-t_0)}}_{\text{propage la solution dans le temps}} |E_k\rangle. \quad (1.185)$$

Ceci peut se réécrire

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k c_k(t) |E_k\rangle, \quad \text{où } c_k(t) = c_k(t_0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_k(t-t_0)}. \quad (1.186)$$

Remarques :

- $|c_k(t)| = |c_k(t_0)|$: conservation du module qui traduit la conservation de la probabilité et provient du fait que U est unitaire.
- les différentes composantes de $|\psi(t)\rangle$ dans la base des $\{|E_n\rangle\}$ se trouvent généralement déphasées les unes par rapport aux autres.

1.3.3 Moyennes temporelles d'observables (états stationnaires et constantes du mouvement)

Considérons pour commencer le cas particulier simple où l'état initial est un état propre de H . On a alors :

$$|\psi(t_0)\rangle = |E_\alpha\rangle \implies |\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E_\alpha(t-t_0)} |E_\alpha\rangle. \quad (1.187)$$

Dans ce cas, la dynamique du système est toute entière contenue dans une **phase temporelle globale**. Les états propres de H correspondent à des **états stationnaires** pour lesquels aucune valeur moyenne ne dépend du temps. En effet, si l'on considère une observable Ω qui ne dépend pas explicitement du temps, on a, dans ce cas :

$$\langle \Omega \rangle(t) = \langle \psi(t) | \Omega | \psi(t) \rangle = \langle E_\alpha | \Omega | E_\alpha \rangle = \langle \psi(t_0) | \Omega | \psi(t_0) \rangle, \quad (1.188)$$

qui ne dépend donc pas de t .

Dans le cas général, le ket d'état est sous la forme (1.186). Cette combinaison linéaire d'états stationnaires n'est pas un état stationnaire. Toujours pour une observable Ω qui ne dépend pas explicitement du temps, la moyenne temporelle de Ω est donnée par

$$\langle \Omega \rangle(t) = \langle \psi(t) | \Omega | \psi(t) \rangle = \sum_k \sum_{k'} c_k^*(t_0) c_{k'}(t_0) e^{\frac{i}{\hbar} (E_k - E_{k'})(t-t_0)} \langle E_k | \Omega | E_{k'} \rangle. \quad (1.189)$$

Deux cas se présentent alors :

- Ω et H sont des observables compatibles : $[\Omega, H] = 0$. Alors, la base des $\{|E_n\rangle\}$ est aussi une base propre de Ω . L'observable Ω est une **constante du mouvement**. Ceci vient du fait que : $\langle E_k | \Omega | E_{k'} \rangle = \langle E_k | \Omega | E_k \rangle \delta_{k,k'}$ ce qui implique que, même si $|\psi(t)\rangle$ n'est pas un état stationnaire, la moyenne temporelle ne dépend pas du temps :

$$\langle \Omega \rangle(t) = \langle \Omega \rangle(t_0) \quad (\forall |\psi(t_0)\rangle). \quad (1.190)$$

- Ω et H sont des observables incompatibles : $[\Omega, H] \neq 0$. Dans ce cas, il y a bien des *oscillations* de la valeur moyenne $\langle \Omega \rangle(t)$ au cours du temps qui font intervenir les **pulsations de Bohr** du système

$$\omega_{k,k'} = \frac{E_k - E_{k'}}{\hbar}, \quad (1.191)$$

où $\omega = 2\pi\nu$ et ν est la fréquence de Bohr associée.

1.3.4 Points de vue de Schrödinger et de Heisenberg

Jusqu'à maintenant nous avons travaillé dans le **point de vue de Schrödinger**. Dans ce point de vue l'opérateur U agit sur l'état $|\psi(t_0)\rangle$. Si les observables ne dépendent pas explicitement du temps (ce que l'on supposera dans toute la suite) toute la dépendance en temps est dans le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$.

Il existe un autre point de vue *strictement équivalent* où ce sont les observables plutôt que les états qui varient dans le temps. C'est le **point de vue de Heisenberg** :

$$\begin{aligned} \langle \Omega \rangle(t) &= \langle \psi(t) | \Omega | \psi(t) \rangle = \underbrace{\langle \psi(t_0) | U^\dagger(t, t_0)}_{(S)} \Omega \underbrace{U(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle}_{(S)} \\ &= \langle \psi(t_0) | \underbrace{U^\dagger(t, t_0) \Omega U(t, t_0)}_{(H)} | \psi(t_0) \rangle. \end{aligned} \quad (1.192)$$

On définit donc :

$$\boxed{\Omega_H(t) \stackrel{\text{déf}}{=} U^\dagger(t, t_0) \Omega U(t, t_0), \quad \Omega_H(t_0) = \Omega,} \quad (1.193)$$

où l'indice H correspond à Heisenberg. Par analogie, l'opérateur Ω est parfois noté Ω_S en référence au point de vue de Schrödinger .

En combinant les équations (1.193) et (1.176) on obtient l'équation du mouvement :

$$\boxed{i\hbar \frac{d\Omega_H(t)}{dt} = [\Omega, H]_H(t) = [\Omega_H(t), H],} \quad (1.194)$$

où $[\Omega, H]_H(t) = U^\dagger(t, t_0) [\Omega, H] U(t, t_0)$ et où la dernière égalité tient compte du fait que $[H, U] = 0$ (ce qui est vrai entre autres si H ne dépend pas du temps comme nous l'avons supposé ici). L'équation (1.194) est l'équivalent en mécanique quantique de l'équation de Newton de la mécanique classique. C'est l'**équation de Heisenberg** associée à l'observable Ω .

Dans le point de vue de Heisenberg on voit facilement que :

$$\boxed{[\Omega, H] = 0 \quad \implies \quad \frac{d\Omega_H(t)}{dt} = 0.} \quad (1.195)$$

On dit alors de Ω que c'est une **constante du mouvement** ; les valeurs moyennes de Ω ne dépendent alors pas du temps.

Considérons l'exemple simple d'une particule de masse m dans \mathbb{R}^3 soumise à un potentiel $V(\vec{r})$. On cherche à écrire les équations de Heisenberg associées aux opérateurs position et impulsion. Le Hamiltonien du système est donné par :

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(\vec{R}), \quad (1.196)$$

et ne dépend pas explicitement du temps. Les commutateurs valent

$$[\vec{R}, H] = [\vec{R}, \frac{\vec{P}^2}{2m}] = i\hbar \frac{\vec{P}}{m}, \quad [\vec{P}, H] = [\vec{P}, V(\vec{R})] = -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{R}} V(\vec{R}). \quad (1.197)$$

On en déduit donc que

$$\frac{d\vec{R}_H(t)}{dt} = \frac{\vec{P}_H(t)}{m}, \quad \frac{d\vec{P}_H(t)}{dt} = -\vec{\nabla}_{\vec{R}} V(\vec{R}). \quad (1.198)$$

Sur cet exemple, on voit que \hbar n'apparaît pas explicitement dans les équations de Heisenberg. Elle ressemblent donc très fortement aux équations de Newton de la mécanique classique. Il existe toutefois une différence fondamentale entre les équations de Heisenberg et celle de Newton : les équations de Heisenberg sont des identités opératorielles (le \hbar est caché dans l'opérateur U).

Le point de vue de Heisenberg est très utile en pratique pour évaluer des moyennes temporelle. Le démarche à suivre consiste à :

- écrire les équations de Heisenberg associées aux observables (calcul des commutateurs du type $[\Omega, H]$),
- intégrer les équations de Heisenberg. Il faut prendre garde au fait que les équations de Heisenberg sont des identités opératorielles et donc que les constantes d'intégration sont en fait des opérateurs,
- calculer la valeur moyenne de $\Omega_H(t)$ dans l'état initial.

1.3.5 Opérateur d'évolution en représentation- q (cas de la particule libre)

Considérons une particule dans \mathbb{R}^3 . La représentation- q du ket d'état s'écrit

$$\langle \vec{r} | \psi(t) \rangle = \psi(\vec{r}, t) = \langle \vec{r} | U(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle, \quad (1.199)$$

où l'on a fait apparaître l'opérateur d'évolution. En utilisant la relation de fermeture associée aux kets propres de l'observable position, on peut alors écrire

$$\psi(\vec{r}, t) = \int d^3\vec{r}_0 \underbrace{\langle \vec{r} | U(t, t_0) | \vec{r}_0 \rangle}_{U(\vec{r}, t; \vec{r}_0, t_0)} \langle \vec{r}_0 | \psi(t_0) \rangle. \quad (1.200)$$

D'où :

$$\psi(\vec{r}, t) = \int d^3\vec{r}_0 U(\vec{r}, t; \vec{r}_0, t_0) \psi(\vec{r}_0, t_0), \quad U(\vec{r}, t_0; \vec{r}_0, t_0) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0). \quad (1.201)$$

La fonction $U(\vec{r}, t; \vec{r}_0, t_0)$ décrit la propagation d'une particule de la position \vec{r}_0 à l'instant t_0 à la position \vec{r} à l'instant t . Elle porte parfois le nom de propagateur ou fonction de Green. L'équation (1.201) montre que, étant donné une fonction d'onde initiale $\psi(\vec{r}_0, t_0)$, la fonction d'onde de la particule à la position \vec{r} à l'instant t résulte de la somme continue de toutes les amplitudes (on dit aussi une *somme sur les chemins*) que peut prendre la particule pour atteindre la position \vec{r} à l'instant t . La probabilité associée $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ contient alors des termes d'interférence entre chemins qui sont d'origine purement quantique.

Dans le cas d'une **particule libre** on peut montrer que

$$U(\vec{r}, t; \vec{r}_0, t_0) = \left(\frac{m}{2i\pi\hbar(t-t_0)} \right)^{3/2} e^{\frac{i}{\hbar} S_{\text{cl}}(\vec{r}, t; \vec{r}_0, t_0)}, \quad S_{\text{cl}}(\vec{r}, t; \vec{r}_0, t_0) = \frac{m}{2} \frac{(\vec{r} - \vec{r}_0)^2}{t - t_0}, \quad (1.202)$$

où S_{cl} est l'action classique associée à une particule libre :

$$S_{\text{cl}} = \int dt L, \quad (1.203)$$

où L est le Lagrangien de la particule. Les équations (1.201) et (1.202) sont à la base d'une formulation lagrangienne de la mécanique quantique : l'intégrale de chemin de Feynman.

1.3.6 Bilan du cours

- L'étude de la dynamique d'un système quantique passe par l'évaluation de l'opérateur d'évolution U . Il faut connaître les propriétés de U (unitarité, loi de composition). Etant donné un Hamiltonien, il faut savoir si U peut être calculé exactement ou pas.
- Une base d'importance cruciale pour l'étude de la dynamique d'un système quantique est celle des kets propres de l'Hamiltonien. Les kets propres du Hamiltonien sont des états stationnaires pour lesquels aucune valeur moyenne ne dépend du temps. Il faut savoir développer U ainsi qu'un ket d'état arbitraire sur cette base.
- Les observables compatibles avec l'Hamiltonien du système sont des constantes du mouvement. Les moyennes temporelles de ces observables (dans un état quelconque) ne dépendent pas du temps.
- Dans le point de vue de Schrödinger toute la dépendance en temps est dans le ket d'état (si les observables ne dépendent pas explicitement du temps) :

$$\text{(Schrödinger)} \quad |\psi(t_0)\rangle \rightarrow |\psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle, \quad \text{les opérateurs ne changent pas.} \quad (1.204)$$

Au contraire, dans le point de vue de Heisenberg, le ket d'état est celui de l'instant initial et toute la dépendance en temps est dans les observables :

$$\text{(Heisenberg)} \quad \Omega \rightarrow \Omega_H(t) = U^\dagger(t, t_0)\Omega U(t, t_0), \quad \text{les kets d'état ne changent pas.} \quad (1.205)$$

Les deux points de vue sont strictement équivalents mais le point de vue de Heisenberg peut se révéler être plus pratique pour des calculs de moyennes temporelles. Il faut savoir passer d'un point de vue à l'autre.

- Les équations d'Heisenberg sont les équations d'évolution associées aux observables dans le point de vue de Heisenberg. Bien que similaires aux équations de Newton, les équations de Heisenberg en diffèrent par le fait que ce sont des identités opératorielles. Il faut savoir écrire les équations de Heisenberg associées à un système physique et les intégrer pour ensuite calculer des valeurs moyennes.
- Il existe une formulation lagrangienne de la mécanique quantique : l'intégrale de chemin de Feynman.

1.3.7 Références

- Aslangul [1], Tome 1, Chapitre 14.
- C. Cohen-Tannoudji [3], Tome 1, Chapitre 3, compléments F_{III}, G_{III} et J_{III}.
- Messiah [4], Tome 1, Chapitre 8.
- J. J. Sakurai, Chapitre 2 (voir la section 2.5 pour en savoir plus sur les propagateurs et l'intégrale de chemin de Feynman).

1.3.8 Petits exercices

1. Montrer que l'unitarité de l'opérateur d'évolution est équivalente à l'hermiticité de l'Hamiltonien H .
2. Démontrer les égalités suivantes :

$$[x_i, F(\vec{p})] = i\hbar \frac{\partial F}{\partial p_i}, \quad [p_i, G(\vec{x})] = -i\hbar \frac{\partial G}{\partial x_i}, \quad (1.206)$$

où $F(\vec{p})$ est une fonction de l'opérateur impulsion, $G(\vec{x})$ une fonction de l'opérateur position et x_i et p_i sont les composantes de l'opérateurs position et impulsion, respectivement.

3. On considère une particule libre de masse m . La particule est préparée dans un état stationnaire. A un certain instant, on mesure la position de la particule. Après la mesure, la particule est-elle toujours dans un état stationnaire ? Reprendre la même question dans le cas d'une mesure de l'impulsion.
4. On considère une particule libre de masse m dans \mathbb{R} . Ecrire les équations de Heisenberg associées aux observables de position et d'impulsion et les intégrer. Y a-t-il des constantes du mouvement ? Evaluer $[x(t), x(0)]$ et commenter le résultat obtenu.
5. On considère une particule de masse m dans \mathbb{R}^3 soumise à un potentiel $V(\vec{r})$. Montrer que (théorème d'Ehrenfest) :

$$m \frac{d^2 \langle \vec{r} \rangle(t)}{dt^2} = \frac{d \langle \vec{p} \rangle(t)}{dt} = -\langle \vec{\nabla}_{\vec{r}} V(\vec{r}) \rangle. \quad (1.207)$$

Que peut on en déduire quant au mouvement du centre du paquet d'ondes ?

Chapitre 2

Symétrie et lois de conservation

2.1 Prélude

L'étude des symétries et leur importance tant en physique qu'en mathématiques a probablement pour origine les travaux d'Evariste Galois (1811-1832) précurseur de la notion de groupe et des théories mathématiques associées. Il est très instructif de rappeler le contexte dans lequel Galois, âgé d'à peine vingt ans, a développé ces notions.

Un problème important qui se posait à son époque (en fait depuis quelques siècles déjà...) était de savoir si une équation algébrique (ou polynomiale) quelconque pouvait être résoluble par radicaux, *i.e.*, en un nombre fini d'opérations élémentaires sur les coefficients du polynôme incluant des calculs de racines n -ièmes. Par exemple, il est bien connu que l'équation quadratique :

$$ax^2 + bx + c = 0, \quad (2.1)$$

admet deux solutions :

$$x_{\pm} = \frac{-b \pm \sqrt{\Delta}}{2a}, \quad \Delta = b^2 - 4ac, \quad (2.2)$$

qui s'expriment bien en terme de radicaux (les racines carrées du discriminant Δ). La question qui se pose alors est de savoir s'il en est de même pour des équations d'ordre plus élevé. Du temps de Galois, il était connu que les équations cubiques et quartiques étaient aussi résolubles par radicaux. Le cas des équations quintiques demeurait toutefois un mystère... La démarche qu'adoptaient alors les scientifiques était de tenter de résoudre explicitement ces équations. A l'ordre 5 les calculs sont terriblement compliqués. Galois a pu résoudre le problème au moyen d'une démarche radicalement différente de celle de ses contemporains : par des arguments de symétrie basés sur le groupe des permutations. Il a pu ainsi montrer qu'une équation algébrique *quelconque* est résoluble par radicaux si et seulement si le groupe de permutations de ses racines a une certaine structure dite résoluble. Ceci est le cas des équations quadratiques, cubiques et quartiques. Mais pas des équations quintique et d'ordre plus élevé (pour des coefficients quelconques).

Cet exemple illustre bien la puissance des arguments basés sur les symétries. Depuis les travaux de Galois, les symétries ont joué un rôle fondamental en mathématiques autant qu'en physique. Notons qu'en mathématiques il existe actuellement un domaine de recherche extrêmement actif et ambitieux qui porte le nom de "Programme de Langlands" du nom du mathématicien Robert Langlands qui l'a initié dans les années 70. Ce programme a pour objectif d'unifier différents "continents" des mathématiques : la théorie des nombres, la géométrie, l'analyse harmonique... Comme le résume très bien Edward Frenkel (voir un lien vers les vidéos de ses cours plus bas), il se trouve qu'un élément clef de cette unification réside précisément dans l'utilisation d'arguments de symétrie.

Pour clore ce prélude, notons que Robert Langlands occupe actuellement le bureau qu'occupait Albert Einstein à l'Institute for Advanced Study de Princeton... Par la suite, nous nous concentrons uniquement sur l'importance des symétries en physique et en particulier du lien entre symétries et lois de conservation.

2.2 Symétrie et lois de conservation en mécanique classique

2.2.1 Considérations générales

Symétrie d'un système physique (mécanique de Newton) : une symétrie d'un système physique est une transformation des variables d'espace et/ou du temps qui laisse les équations du mouvement de ce système invariées.

Système physique (mécanique classique) : c'est un ensemble de N particules (masses m_i , charges q_i , etc...) repérées par les $3N$ composantes des vecteurs position \vec{r}_i . On le notera parfois par \mathcal{S} .

Référentiel : c'est un système de coordonnées de l'espace que l'on notera \mathcal{R} . A un référentiel \mathcal{R} de \mathbb{R}^3 on associe généralement un repère cartésien d'origine O et de base $\vec{e} = (\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ que l'on notera O_{xyz} . Les vecteurs \vec{e}_u sont des vecteurs unitaires dirigés suivant l'axe $u = x, y, z$.

A une transformation donnée, on peut associer un opérateur, disons T . On distingue alors deux points de vue, qui dépendent de l'objet sur lequel cet opérateur agit :

- **Transformation active :** c'est une transformation qui agit sur le système physique \mathcal{S} sans affecter le repère lié au référentiel \mathcal{R} dans lequel le système se trouve. On peut la noter : $\mathcal{S}' = T_{\text{actif}}\mathcal{S}$ où les coordonnées associées à \mathcal{S} et \mathcal{S}' s'expriment dans \mathcal{R} .
- **Transformation passive (changement de coordonnées ou de référentiel) :** c'est une transformation qui agit sur le repère associé à un référentiel donné sans affecter le système physique. On peut la noter : $O'_{x'y'z'} = T_{\text{passif}}O_{xyz}$ et exprimer les coordonnées associées à \mathcal{S} dans le nouveau repère.¹

Les deux points de vue sont strictement équivalents. Pour une transformation donnée, le même résultat est obtenu dans les deux points de vue à la condition que : $T_{\text{passif}} = T_{\text{actif}}^{-1}$, *i.e.*, que les transformations soient inverses l'une de l'autre.

Le groupe des translations : supposons que le système soit constitué d'une seule particule repérée par un vecteur \vec{r} dans un référentiel \mathcal{R} . Une translation de vecteur \vec{a} s'écrit :

$$\boxed{\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \vec{r} + \vec{a}.} \quad (2.3)$$

On peut interpréter cette équation de deux manières. Dans le point de vue actif, \vec{r}' est un vecteur de \mathcal{R} décrivant le système physique \mathcal{S}' ; il est obtenu en translatant le système \mathcal{S} de \vec{a} . On associe à cette translation un opérateur $T_{\vec{a}}$ tel que :

$$\vec{r}' = T_{\vec{a}}\vec{r} = \vec{r} + \vec{a} \quad (\text{point de vue actif}), \quad (2.4)$$

où \vec{r} et \vec{r}' sont dans le même référentiel. Dans le point de vue passif, \vec{r}' est un vecteur de \mathcal{R}' associé au repère qui est obtenu en translatant le repère associé à \mathcal{R} de $-\vec{a}$ sans que le système physique \mathcal{S} ne soit affecté. On agit donc avec l'opérateur $T_{-\vec{a}}$ sur le repère associé à \mathcal{R} :

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{a}, \quad O\vec{O}' = -\vec{a} \quad (\text{point de vue passif}), \quad (2.5)$$

où \vec{r} et \vec{r}' sont dans deux référentiels distincts.

Notons que, dans le point de vue actif, une nouvelle translation du système physique d'un vecteur \vec{b} conduit à : $\vec{r}'' = \vec{r}' + \vec{b}$. On peut passer de \vec{r} à \vec{r}'' au moyen de deux translations successives : $\vec{r}'' = T_{\vec{b}}\vec{r}' = T_{\vec{b}}T_{\vec{a}}\vec{r} = T_{\vec{a}+\vec{b}}\vec{r}$, *i.e.*, on peut composer les translations. De manière équivalente, dans le point de vue passif, on peut passer du référentiel \mathcal{R} à un référentiel \mathcal{R}'' en composant les transformations $T_{-\vec{a}}$ (passage de \mathcal{R} à \mathcal{R}') et $T_{-\vec{b}}$ (passage de \mathcal{R}' à \mathcal{R}''). L'ensemble des translations possède de plus un élément neutre, la translation de vecteur nul $T_{\vec{0}}$ et un inverse : $T_{\vec{a}}^{-1} = T_{-\vec{a}}$. Cet ensemble forme donc un groupe. Puisque : $T_{\vec{a}}T_{\vec{b}} = T_{\vec{b}}T_{\vec{a}} = T_{\vec{a}+\vec{b}}$, la loi de composition interne est commutative. Le groupe des translations est donc un groupe abélien ou commutatif.

Exemple : considérons deux particules, de masses m_1 et m_2 , repérées, dans un certain référentiel \mathcal{R} de repère O_{xyz} , par les coordonnées \vec{r}_1 et \vec{r}_2 , respectivement. Ces particules sont supposées

1. Notons qu'un changement de coordonnées, disons des coordonnées cartésiennes x, y et z aux coordonnées sphériques r, θ et φ , est le cas le plus simple d'une transformation passive.

interagir via un potentiel central $V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$; par exemple, un potentiel coulombien : $V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$. Les équations de Newton associées au système de deux particules sont données par :

$$m_1 \frac{d^2 \vec{r}_1}{dt^2} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_1} V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|), \quad m_2 \frac{d^2 \vec{r}_2}{dt^2} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_2} V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|). \quad (2.6)$$

Que l'on adopte le point de vue actif ou passif, l'effet d'une translation uniforme de vecteur \vec{a} conduit aux équations transformées :

$$m_1 \frac{d^2 \vec{r}_1'}{dt^2} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_1'} V(|\vec{r}_1' - \vec{r}_2'|), \quad m_2 \frac{d^2 \vec{r}_2'}{dt^2} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_2'} V(|\vec{r}_1' - \vec{r}_2'|), \quad (2.7)$$

qui ont la même forme que (2.6). Les équations du mouvement sont donc *invariantes* (on dit plutôt *covariantes*) par translation. Par ailleurs, au moyen d'un changement de variables, on peut introduire la coordonnée du centre de masse, \vec{R} et la coordonnée relative, \vec{r} , définies par :

$$\vec{R} \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}, \quad \vec{r} \stackrel{\text{déf}}{=} \vec{r}_1 - \vec{r}_2. \quad (2.8)$$

Les équations (2.6) s'écrivent alors :

$$M \ddot{\vec{R}} = 0, \quad M = m_1 + m_2, \quad (2.9a)$$

$$\mu \ddot{\vec{r}} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}} V(|\vec{r}|), \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (2.9b)$$

où M est la masse totale et μ la masse réduite du système à deux corps. Avec ces notations, on peut aussi définir une impulsion totale, \vec{P} et une impulsion relative, \vec{p} :

$$\vec{P} \stackrel{\text{déf}}{=} \vec{p}_1 + \vec{p}_2, \quad \vec{p} \stackrel{\text{déf}}{=} \mu \left(\frac{\vec{p}_1}{m_1} - \frac{\vec{p}_2}{m_2} \right). \quad (2.10)$$

L'équation (2.9a) montre alors que le centre de masse est animé d'un mouvement de translation uniforme. L'impulsion totale du système est donc conservée : $\dot{\vec{P}} = M \ddot{\vec{R}} = 0$; on dit alors de \vec{P} que c'est une *constante du mouvement*. La conservation de l'impulsion totale du système est une conséquence de l'invariance par translation. Ceci est un premier exemple du **lien entre symétrie et loi de conservation**.

Groupe des rotations : reconsidérons le système constitué d'une seule particule repérée par un vecteur \vec{r} dans un référentiel \mathcal{R} . On s'intéresse cette fois à l'effet d'une rotation. Dans le point de vue actif, le référentiel est fixé et la transformation de rotation, à laquelle on associe un opérateur R , agit sur le système physique :

$$\vec{r}' = R\vec{r} \quad \text{ou, sous forme de composantes : } r'_i = \sum_j R_{ij} r_j \quad (\text{point de vue actif}), \quad (2.11)$$

où \vec{r} et \vec{r}' sont dans le même référentiel et R est une matrice 3×3 . Dans le point de vue passif, par contre, le système reste inchangé et ce sont les vecteurs de base du repère qui sont transformés :

$$\vec{r}' = \vec{r}, \quad \vec{e}' = R^{-1} \vec{e} \quad (\text{point de vue passif}). \quad (2.12)$$

Notons que, pour que les composantes du vecteur transformé dans le point de vue passif coïncident avec celles du vecteur transformé dans le point de vue actif, c'est l'opérateur R^{-1} qui intervient dans la relation de droite de l'équation (2.12). En effet, puisque : $\vec{r}' = r'_i \vec{e}'_i = r'_i R_{ij}^{-1} \vec{e}_j$, l'égalité $\vec{r}' = \vec{r}$ implique, pour les composantes, que : $r'_i = \sum_j R_{ij} r_j$; cette dernière équation correspond bien à la relation de droite dans (2.11).

Notons qu'une rotation R est caractérisée par un axe de rotation, de vecteur unitaire \vec{e}_u , et un angle de rotation θ ; on peut la noter : $R_u(\theta)$ ou $R_{\vec{\theta}}$ avec $\vec{\theta} = \theta \vec{e}_u$. Tout comme pour les translations, on peut composer les rotations (ce qui peut se vérifier dans un point de vue ou l'autre). D'autre part, il existe un élément neutre (la rotation d'angle $\theta = 0$) et un inverse (la rotation d'angle $-\theta$). L'ensemble des rotations dans l'espace \mathbb{R}^3 forme donc un groupe qui est le groupe spécial

orthogonal $\text{SO}(3)$. Les matrices de rotation sont en effet orthogonales puisqu'elles préservent la norme de tout vecteur de l'espace \mathbb{R}^3 . En effet, en considérant une transformation : $\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \mathcal{O}\vec{r}$, où \mathcal{O} est une matrice orthogonale quelconque, on a :

$$|\vec{r}'|^2 = (\vec{r}', \vec{r}') = (\mathcal{O}\vec{r}, \mathcal{O}\vec{r}) = \vec{r}'^T \mathcal{O}^T \cdot \mathcal{O}\vec{r} = |\vec{r}|^2 \implies \mathcal{O}^T \mathcal{O} = \mathbf{1} \quad (\mathcal{O} : \text{matrice orthogonale}), \quad (2.13)$$

où T désigne la transposée. Le groupe formé par les matrices orthogonales est noté $\text{O}(3)$. En prenant le déterminant de la relation d'orthogonalité on obtient de plus que : $\det(\mathcal{O}^T \mathcal{O}) = \det(\mathcal{O})^2 = \det(\mathbf{1}) = 1$, qui admet deux solutions : $\det(\mathcal{O}) = \pm 1$. Le groupe $\text{SO}(3)$ est le sous-groupe de $\text{O}(3)$ pour lequel : $\det(\mathcal{O}) = +1$, ce qui est le cas des matrices de rotation. L'autre sous-groupe, celui des matrices de $\det(\mathcal{O}) = -1$, est celui des réflexions ou de la composition d'une réflexion et d'une rotation.

Dans un référentiel \mathcal{R} de repère O_{xyz} , les matrices de rotations usuelles, dans le point de vue actif, sont données par :

$$R_x(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}, \quad R_y(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}, \quad R_z(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.14)$$

Les matrices équivalentes dans le point de vue passif sont obtenues au moyen du changement : $\theta \rightarrow -\theta$. Contrairement au groupe des translations, le groupe des rotations est *non-abélien* ou non-commutatif. Au moyen des équations (2.14) on peut ainsi vérifier explicitement que $R_x R_y \neq R_y R_x$ ($\theta \neq 0$). Il est instructif de le montrer dans le cas d'une *rotation infinitésimale* d'angle $\theta \equiv \varepsilon \rightarrow 0$. Comme nous le verrons par la suite, dans le cas des groupes continus, les transformations infinitésimales jouent un rôle crucial. D'une part, elles sont davantage manipulables que les transformations finies. D'autre part, une transformation finie est équivalente à une série de transformations infinitésimales. Dans le cas d'une rotation infinitésimale, les équations (2.14) deviennent :

$$R_x(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & -\varepsilon \\ 0 & \varepsilon & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} \end{pmatrix}, \quad R_y(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & 0 & \varepsilon \\ 0 & 1 & 0 \\ -\varepsilon & 0 & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} \end{pmatrix}, \quad R_z(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & -\varepsilon & 0 \\ \varepsilon & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.15)$$

où l'on a tenu compte des termes d'ordre 2. Notons que les termes d'ordre 1, suffisent à définir une transformation infinitésimale d'angle $\delta\theta$ et d'axe \vec{e}_u :

$$\vec{r}' = \vec{r} + \delta\vec{\theta} \times \vec{r} \quad (\delta\vec{\theta} = \varepsilon \vec{e}_u \text{ où } \varepsilon \rightarrow 0). \quad (2.16)$$

On peut le vérifier explicitement dans le cas d'une rotation infinitésimale d'angle ε par rapport à l'axe z . Dans ce cas, l'expression de la matrice $R_z(\varepsilon)$ donnée dans (2.15) conduit à : $\vec{r}' = R_z(\varepsilon)\vec{r} = \vec{r} + \varepsilon \vec{e}_z \times \vec{r} + \text{O}(\varepsilon^2)$, qui coïncide bien avec l'équation (2.16) pour $\vec{e}_u = \vec{e}_z$. La non-commutativité des matrices de rotation n'apparaît toutefois qu'à l'ordre 2 en ε . En effet, un calcul simple montre que :

$$R_x(\varepsilon)R_y(\varepsilon) - R_y(\varepsilon)R_x(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 0 & -\varepsilon^2 & 0 \\ \varepsilon^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = R_z(\varepsilon^2) - \mathbf{1} \neq 0. \quad (2.17)$$

Exemple : revenons au cas du problème à deux corps considéré plus haut. Le potentiel central ne dépend que de la norme de $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$. Il est donc à symétrie sphérique et donc invariant par rotation. On peut le voir plus clairement en considérant la particule relative. L'équation (2.9b) confirme bien qu'elle est soumise à une force centrale : $\vec{F} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}} V(|\vec{r}|)$, c'est-à-dire parallèle à \vec{r} , puisque V ne dépend que de la norme de \vec{r} . Par ailleurs, le centre de masse est libre et est donc soumis à un potentiel nul, trivialement invariant par rotation. Les équations du mouvement sont donc aussi invariantes par rotation. Il existe une loi de conservation associée à cette symétrie : c'est celle du *moment cinétique total*. Ce dernier s'écrit :

$$\vec{L} = \vec{r}_1 \times \vec{p}_1 + \vec{r}_2 \times \vec{p}_2 = \vec{R} \times \vec{P} + \vec{r} \times \vec{p}, \quad (2.18)$$

et sa conservation se traduit par :

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = 0. \quad (2.19)$$

En effet, $\dot{\vec{L}} = \vec{R} \times \dot{\vec{P}} + \vec{r} \times \dot{\vec{p}} = \vec{R} \times 0 + \vec{r} \times \vec{F} = 0$, puisque le centre-de-masse est animé d'un mouvement de translation uniforme et que la particule relative est soumise à une force centrale.

Groupe euclidien : c'est le groupe formé par l'ensemble des rotations et des translations. Une transformation générale s'écrit : $\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = R\vec{r} + \vec{a}$. Dans \mathbb{R}^3 c'est un groupe à 6 paramètres (3 rotations et 3 translations).

Transformation spéciale de Galilée : c'est une transformation de l'espace-temps donnée par :

$$\boxed{\vec{r} = \vec{r}' + \vec{V}t, \quad t = t'}. \quad (2.20)$$

Notons que l'ensemble des transformations : translations, rotations et transformations spéciales de Galilée forment aussi un groupe : **le groupe de Galilée**.

Il est d'usage d'employer le point de vue passif et d'interpréter (2.20) comme une transformation qui fait passer le système d'un référentiel \mathcal{R} à un autre référentiel \mathcal{R}' , les deux référentiels se déplaçant à une vitesse \vec{V} constante et uniforme l'un par rapport à l'autre. Cette transformation permet donc d'étudier la manière dont les lois de la physique changent lors d'un changement de référentiel. Il se trouve que ces lois sont *invariantes* par changement de référentiel. On peut d'ailleurs le vérifier explicitement dans le cas du problème à deux corps considéré ci-dessus. Ceci est dû au fait que, par défaut, nous avons considéré une classe très particulière de référentiels pour lesquels les lois de la mécanique gardent une forme simple. Ce sont les référentiels *galiléens*.

Référentiel galiléen (ou inertiel) et principe d'inertie : un référentiel galiléen est un référentiel pour lequel l'espace est homogène et isotrope et le temps uniforme. Dans un référentiel galiléen, tout corps libre est animé d'un mouvement rectiligne et uniforme (principe d'inertie ou première loi de Newton).

Principe de relativité de Galilée (ou principe euclidien de relativité) : les lois de la mécanique sont les mêmes dans tous les référentiels galiléens.

Ce principe stipule donc que les lois de la mécanique sont invariantes sous l'action des transformations spéciales de Galilée.² Ce principe est *universel* et il est indépendant des symétries propres au système physique en lui-même.³

2.2.2 Symétrie et lois de conservation en mécanique de Lagrange

Un cadre très commode pour analyser les symétries d'un système physique, ainsi que leur conséquences : l'existence de lois de conservation, est celui de la mécanique analytique. Commençons par la mécanique de Lagrange. Cette dernière est une reformulation de la mécanique de Newton. En mécanique de Newton, les transformations, et les considérations de symétrie qui peuvent en découler, portent sur les équations du mouvement, comme nous l'avons fait plus haut. En revanche, en mécanique de Lagrange, elles portent sur la fonction de Lagrange ou lagrangien, L , du système. Le lagrangien est défini par :

$$\boxed{L(q, \dot{q}, t) \stackrel{\text{déf}}{=} T(q, \dot{q}, t) - V(q, t)}, \quad (2.21)$$

2. Notons que nous nous sommes d'emblée placé ici dans un cadre non-relativiste qui est bien celui de la mécanique quantique. Pour une particule relativiste il faut étendre ce principe à celui de la relativité restreinte (le temps n'est plus absolu). La théorie quantique associée est une théorie quantique des champs.

3. La deuxième loi de Newton, $m\vec{a} = \vec{F}$, est invariante par la transformation de Galilée. On le voit facilement pour le terme contenant l'accélération : $\vec{a}' = \vec{a}$. Il est moins évident de montrer que : $\vec{F}' = \vec{F}$. Ceci n'est d'ailleurs pas vrai en général. En mécanique de Newton on suppose toutefois que les forces, et donc les potentiels dont elles dérivent, ne dépendent que des distances relatives entre particules : $\vec{F} \equiv \vec{F}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2, \vec{r}_1 - \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_1 - \vec{r}_N, \vec{r}_2 - \vec{r}_3, \dots)$. En présence de tels champs de force l'invariance galiléenne est bien préservée puisque : $\vec{r}_i' - \vec{r}_j' = \vec{r}_i - \vec{r}_j$. On en déduit du même coup que la troisième loi de Newton (principe de l'action et de la réaction) est satisfaite : $\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji}$ ($\forall i, j$).

et correspond à la différence entre l'énergie cinétique totale du système $T \equiv T(q, \dot{q}, t)$ et l'énergie potentielle du système : $V \equiv V(q, t)$. Dans l'équation (2.21) nous avons utilisé les *coordonnées généralisées* q et les *vitesse généralisées* \dot{q} du système. Ces dernières prennent en compte d'éventuelles contraintes mécaniques auquel le système est soumis. En présence de K contraintes holonomes le nombre de degrés de liberté est réduit à $n = 3N - K$. Le système est alors décrit par n variables q_α . On utilisera d'ailleurs les notations commodes : $q = (q_1, q_2, \dots, q_n)$ et $\dot{q} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n)$. Notons que, au niveau de L , les variables q , \dot{q} et t sont supposées être indépendantes les unes des autres. Les équations du mouvement se déduisent du lagrangien au moyen des équations de Lagrange :

$$\boxed{\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\alpha} - \frac{\partial L}{\partial q_\alpha} = 0 \quad (\alpha = 1, \dots, n),} \quad (2.22)$$

qui forment un ensemble de n équations différentielles du second ordre. Notons aussi que l'on peut définir un moment conjugué (ou impulsion généralisée) p_α , par la relation :

$$\boxed{p_\alpha \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\alpha} \quad (\alpha = 1, \dots, n).} \quad (2.23)$$

Par ailleurs, une coordonnée généralisée, disons q_β , est dite cyclique si le lagrangien du système n'en dépend pas. Les équations de Lagrange (2.22) alliées à la définition du moment conjugué (2.23) montrent alors que le moment conjugué à cette variable est une *constante du mouvement* :

$$\boxed{\frac{\partial L}{\partial q_\beta} = 0 \quad (q_\beta \text{ variable cyclique}) \implies \dot{p}_\beta = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\beta} = 0 \quad (p_\beta \text{ constante du mouvement).} \quad (2.24)$$

Symétrie en mécanique de Lagrange : une symétrie est une transformation des coordonnées (généralisées) qui laisse le lagrangien du système, $L(q, \dot{q}, t)$, invariant à une dérivée totale en temps près.

Montrons l'importance des symétries et la puissance de la mécanique de Lagrange en prouvant que le lagrangien d'une particule libre dans un référentiel galiléen est donné par :

$$\boxed{L = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \quad (\text{particule libre dans un référentiel galiléen}).} \quad (2.25)$$

La dépendance de L en $\vec{v}^2 = v^2$ (où v est la norme de \vec{v}) est une conséquence du principe euclidien de relativité.

Preuve : on considère une particule libre et non contrainte. Les coordonnées généralisées correspondent donc aux trois composantes du vecteur position \vec{r} . L'espace étant homogène, L ne dépend pas de \vec{r} . L'espace étant isotrope, L ne dépend pas de la direction de \vec{v} . Le temps étant uniforme, L ne dépend pas explicitement de t . Par conséquent L ne peut dépendre que de la norme de \vec{v} : $L \equiv L(v)$.

Considérons alors une transformation de Galilée infinitésimale où $\vec{V} = \vec{\varepsilon} \rightarrow 0$. Si L est le lagrangien de la particule dans le référentiel \mathcal{R} et L' celui de la même particule dans le référentiel \mathcal{R}' , on a : $L \equiv L(v)$ et $L' \equiv L(v')$. Or, $v' = \sqrt{v^2 - 2\vec{v} \cdot \vec{\varepsilon} + \varepsilon^2} \approx v - \vec{v} \cdot \vec{\varepsilon}/v + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$, au premier ordre en $\vec{\varepsilon}$. Le développement de $L(v')$ au même ordre est alors donné par :

$$L(v') = L(v) - \frac{\vec{v} \cdot \vec{\varepsilon}}{v} \frac{\partial L}{\partial v} + \mathcal{O}(\varepsilon^2) = L(v) - 2\vec{v} \cdot \vec{\varepsilon} \frac{\partial L}{\partial v^2} + \mathcal{O}(\varepsilon^2). \quad (2.26)$$

Un résultat de la mécanique analytique stipule que, si deux lagrangiens ne diffèrent que par une dérivée totale en temps, alors ils conduisent aux mêmes équations du mouvement (mêmes lois de la mécanique). C'est le cas de L et L' à la condition que :

$$\frac{\partial L}{\partial v^2} = a \quad \text{où } a \text{ est une constante.} \quad (2.27)$$

En effet, on voit alors à partir de (2.26) que :

$$L' = L + \frac{d\phi(\vec{r}, \vec{v}, t)}{dt} + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad \text{où } \phi \equiv \phi(\vec{r}) = -2a\vec{r} \cdot \vec{\varepsilon}. \quad (2.28)$$

Le principe de Galilée, via la contrainte (2.27), conduit alors (à une constante additive près) à :

$$L = av^2. \quad (2.29)$$

Dans le cas d'une particule libre, la symétrie, ici l'invariance des lois de la physique sous l'effet d'une transformation de Galilée, permet donc de déterminer complètement la dépendance de L en fonction des coordonnées et du temps. La constante a est fixée à $m/2$ et fait intervenir la masse m de la particule.

Le fait que le principe de relativité soit satisfait pour une transformation infinitésimale des coordonnées implique qu'il l'est pour une transformation finie. Pour le montrer, considérons une transformation où : $\vec{v}' = \vec{v} - \vec{V}$, avec \vec{V} arbitraire. Si l'on suppose que $L = av^2$ on a alors :

$$L' = av'^2 = av^2 - 2a\vec{v} \cdot \vec{V} + aV^2 = L + \frac{d}{dt}(-a\vec{r} \cdot \vec{V} + aV^2t), \quad (2.30)$$

où le dernier terme est bien une différentielle totale en temps.

Lagrangien d'une particule soumise à un potentiel $V(\vec{r})$: le résultat (2.25) implique que, pour une particule dans un référentiel galiléen, toute la dépendance en \vec{r} du lagrangien est dans l'énergie potentielle. Dans le cas d'une seule particule soumise à un potentiel scalaire on a en effet :

$$L = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 - V(\vec{r}). \quad (2.31)$$

Appliquées au lagrangien (2.31), les équations de Lagrange (2.22) conduisent aux équations du mouvement (deuxième loi de Newton) :

$$m \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}} V(\vec{r}), \quad (2.32)$$

qui sont bien invariantes par la transformation de Galilée (2.20).⁴ Rappelons une nouvelle fois que cette invariance, qui est une conséquence du principe de relativité, est *universelle* (elle est indépendante de la symétrie propre au système physique).

En présence d'un potentiel quelconque, $V \equiv V(x, y, z)$, **la symétrie propre au système est généralement abaissée.** Considérons par exemple le cas d'une particule soumise à un champ électrique uniforme et indépendant du temps : \vec{E} . L'énergie potentielle associée est donné par : $V(\vec{r}) = -q\vec{E} \cdot \vec{r}$. En supposant que le champ appliqué est orienté suivant z , le lagrangien s'écrit :

$$L = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + qEz. \quad (2.33)$$

On voit alors que les coordonnées x et y sont toujours des coordonnées cycliques, comme dans le cas libre; ceci traduit l'invariance par translation du système le long des axes Ox et Oy et implique que les composantes p_x et p_y de l'impulsion sont des constantes du mouvement. Ce n'est toutefois pas le cas de la coordonnée z ; la particule est accélérée uniformément dans la direction z . La composante p_z de l'impulsion n'est donc pas conservée. Par rapport au cas de la particule libre, on dit que le potentiel $V \equiv V(z)$ à *explicitement brisé la symétrie* continue de translation dans la direction z .

En mécanique de Lagrange, il est donc utile d'étudier l'effet des transformations de coordonnées au niveau du potentiel.⁵ Ce dernier est une fonction scalaire (on dit aussi un champ scalaire). Dans le cas d'une translation, et en se plaçant dans le point de vue actif, on a :

$$\boxed{\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = T_{\vec{a}}\vec{r}, \quad V(\vec{r}) \rightarrow V'(\vec{r}') = V(\vec{r})}, \quad (2.34)$$

qui résulte de l'homogénéité de l'espace (le potentiel transformé agissant sur le système transformé a la même valeur que le potentiel non-transformé agissant sur le système non-transformé). Ceci peut s'écrire de manière équivalente :

$$V'(\vec{r}) = V(T_{\vec{a}}^{-1}\vec{r}), \quad (2.35)$$

4. Pour le montrer, il faut inclure les particules qui sont les sources du potentiel V dont on sait qu'il ne dépend que de la *différence* entre les coordonnées des particules, voir la note 3.

5. En toute rigueur, il faut aussi le faire sur l'énergie cinétique. Cette dernière ne dépendant que de v^2 elle est, par construction, invariante par translation et rotation. Il existe toutefois des cas où les arguments de symétrie portent aussi sur le terme d'énergie cinétique. C'est le cas, par exemple, des transformations de jauge que nous examinerons en section 2.4.

où l'argument du potentiel scalaire se transforme au moyen de l'opérateur inverse de celui qui agit sur le système.

Dans le cas d'une transformation de rotation, on a de même (toujours dans le point de vue actif) :

$$\boxed{\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = R_{\vec{\theta}} \vec{r}, \quad V(\vec{r}) \rightarrow V'(\vec{r}') = V(\vec{r}),} \quad (2.36)$$

qui résulte de l'isotropie de l'espace. Ceci peut aussi se lire : $V'(\vec{r}) = V(R_{\vec{\theta}}^{-1} \vec{r})$.

Notons que, dans le cas d'un champ vectoriel (par exemple le champ électrique), une transformation de rotation agit aussi sur les composantes du vecteur champ :

$$\boxed{\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = R_{\vec{\theta}} \vec{r}, \quad \vec{E}(\vec{r}) \rightarrow \vec{E}'(\vec{r}') = R_{\vec{\theta}} \vec{E}(\vec{r}),} \quad (2.37)$$

ce qui peut aussi s'écrire : $\vec{E}'(\vec{r}) = R_{\vec{\theta}} \vec{E}(R_{\vec{\theta}}^{-1} \vec{r})$.

Dans tous les cas, un champ (scalaire ou vectoriel) est invariant sous l'effet d'une transformation (translation, rotation ou autre) si :

$$\boxed{V'(\vec{r}) = V(\vec{r}), \quad \vec{E}'(\vec{r}) = \vec{E}(\vec{r}) \quad (\text{champs invariants sous l'effet d'une transformation}).} \quad (2.38)$$

Lagrangien de deux particules en présence d'un potentiel central $V(|\vec{r}|)$: ce que l'on vient de dire à propos des transformations sur le potentiel peut s'appliquer au cas que nous avons considéré précédemment de deux particules en présence d'un potentiel central. Le lagrangien s'écrit :

$$L = \frac{1}{2} m_1 \vec{v}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \vec{v}_2^2 - V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = \frac{1}{2} M \vec{V}^2 + \frac{1}{2} \mu \vec{v}^2 - V(r). \quad (2.39)$$

Deux jeux de coordonnées généralisées sont disponibles :

- les 6 composantes de \vec{r}_1 et \vec{r}_2 . Puisque : $V \equiv V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$, on voit bien que, sous l'effet d'une translation ou d'une rotation uniformes des deux particules on a : $V'(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$. Le système est donc globalement invariant par translation et rotation. On retrouve donc le fait que l'impulsion totale et le moment cinétique total sont conservés. Cependant, les coordonnées cycliques n'apparaissent pas très clairement.
- les 6 composantes de \vec{R} (centre de masse) et \vec{r} (particule relative). Ces coordonnées sont les plus adaptées à la symétrie du présent problème. En effet, puisque : $V \equiv V(r)$, on voit directement que 5 coordonnées sont cycliques : les 3 composantes du centre de masse et les angles θ et φ . Le fait que les composantes de \vec{R} soient cycliques traduit l'invariance par translation du centre-de-masse et implique que l'impulsion totale, \vec{P} , est conservée. De même, le fait que les angles θ et φ soient des coordonnées cycliques traduit, dans le référentiel du centre de masse, l'invariance du système par rotation et implique que le moment cinétique total est conservé.

Lagrangien d'une particule dans un champ électromagnétique : jusqu'à présent nous avons considéré des lagrangiens tels que toute la dépendance en vitesse $\vec{v} = \dot{\vec{r}}$ est dans l'énergie cinétique et toute la dépendance en \vec{r} est dans l'énergie potentielle. Il existe toutefois des cas où l'énergie potentielle dépend non seulement de \vec{r} mais aussi de la vitesse \vec{v} . On parle alors de *potentiel généralisé* ou de potentiel dépendant des vitesses. On rencontre ce type de potentiel dans le cas particulièrement important (et fréquent) d'une particule soumise à un champ électromagnétique. Dans ce cas aussi on peut définir un lagrangien comme différence d'une énergie cinétique et d'une énergie potentielle :⁶

$$\boxed{L = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 - V_{\text{em}}(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad \text{où} \quad V_{\text{em}}(\vec{r}, \vec{v}, t) = qU(\vec{r}, t) - q\vec{A}(\vec{r}, t) \cdot \vec{v},} \quad (2.40)$$

6. Un moyen de se convaincre que (2.40) est bien le lagrangien d'une particule dans un champ électromagnétique est que, pour ce lagrangien, on retrouve bien l'équation du mouvement en présence d'une force de Lorentz à partir des équations de Lagrange.

où U est le potentiel scalaire et \vec{A} le potentiel vecteur associé au champ électromagnétique. Ces derniers sont reliés au champs électrique, \vec{E} , et magnétique, \vec{B} , par les équations :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla}_{\vec{r}}U(\vec{r}, t) - \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad \vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla}_{\vec{r}} \times \vec{A}(\vec{r}, t). \quad (2.41)$$

Dans l'équation (2.40) l'énergie potentielle fait intervenir un premier terme couplant le potentiel scalaire à la charge électrique et un second terme couplant le potentiel vecteur au courant électrique. Ce dernier fait bien évidemment intervenir la vitesse de la charge.

Pour un potentiel scalaire et un potentiel vecteur arbitraires, le lagrangien (2.40) n'est pas en général invariant par translation et/ou rotation. La symétrie propre au système est donc, en général, abaissée. Mais il y a plus : ce lagrangien n'est *jamais invariant par la transformation spéciale de Galilée*. Pour le voir il faut tenir compte des sources du champ électromagnétique et donc des équations de Maxwell. Or ces dernières imposent une vitesse limite c à la propagation des ondes électromagnétiques ; les équations de Maxwell ne sont pas invariantes galiléennes. En présence d'ondes électromagnétiques, il faut en toute rigueur passer au principe de relativité restreinte qui impose l'invariance des lois de la physique sous l'action des transformations spéciales de Lorentz. Nous ne le ferons pas. La raison est que, dans toute la suite, on considèrera le champ électromagnétique comme un champ extérieur appliqué. Les sources de ce champ sont donc supposées être distinctes du système physique étudié qui lui, en revanche, est supposé être non-relativiste (l'aimant, source du champ magnétique dans l'expérience de Stern et Gerlach, est distinct des atomes d'argent qui, eux, constituent le système physique étudié).

Sur la base de ces considérations et exemples, revenons à l'étude générale des symétries et de leur conséquence en mécanique de Lagrange :

Symétrie et loi de conservation en mécanique de Lagrange (théorème de Noether) : l'invariance du lagrangien sous l'effet d'une transformation des coordonnées (généralisées), c'est-à-dire l'existence d'une symétrie, implique qu'il existe des quantités conservées, c'est-à-dire des constantes du mouvement.

Preuve : on considère un système à n degrés de liberté décrit par un lagrangien, $L \equiv L(q, \dot{q}, t)$ où $q \equiv (q_1, q_2, \dots, q_n)$ et $\dot{q} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n)$. Imposons une variation infinitésimale $\delta q(t)$ aux coordonnées *cycliques* $q(t)$, c'est-à-dire une transformation des coordonnées qui à q associe $q + \delta q$ tout en laissant le lagrangien invariant. Le lagrangien transformé et développé au premier ordre s'écrit alors :

$$L(q + \delta q, \dot{q} + \delta \dot{q}, t) = L(q, \dot{q}, t) + \frac{\partial L}{\partial q} \cdot \delta q(t) + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \cdot \delta \dot{q}(t) + \dots, \quad (2.42)$$

où ... désignent les termes d'ordre plus élevé. Les équations de Lagrange (2.22) et la définition du moment conjugué (2.23) montrent alors que :

$$L(q + \delta q, \dot{q} + \delta \dot{q}, t) = L(q, \dot{q}, t) + \dot{p}(t) \cdot \delta q(t) + p(t) \cdot \delta \dot{q}(t) + \dots = L(q, \dot{q}, t) + \frac{d}{dt} (p(t) \cdot \delta q(t)) + \dots \quad (2.43)$$

Le lagrangien étant supposé être invariant sous la transformation (q sont des coordonnées cycliques), on doit avoir : $\delta L = 0$. Au premier ordre en δq , ceci implique que :

$$\delta L = L(q + \delta q, \dot{q} + \delta \dot{q}, t) - L(q, \dot{q}, t) = 0 \implies \sum_{\alpha=1}^n p_{\alpha}(t) \delta q_{\alpha}(t) = \text{Cte}, \quad (2.44)$$

où, dans le terme de droite, on a explicité le produit scalaire $p \cdot \delta q$. La symétrie (invariance du lagrangien sous l'effet d'une transformation des coordonnées) implique donc bien l'existence d'une quantité conservée.

Exemples : supposons pour simplifier que le système n'est pas contraint. Pour un système à N particules, les coordonnées généralisées et les impulsions généralisées peuvent donc être prises comme les $3N$ composantes des vecteurs position, \vec{r}_i , et les $3N$ composantes des vecteurs impulsion, \vec{p}_i , respectivement. Notons que les composantes des \vec{r}_i ne sont pas forcément elles-mêmes les coordonnées cycliques (on se souviendra du cas du problème à deux corps en présence d'une force centrale : les coordonnées cycliques sont les 3 composantes de \vec{R} , ainsi que les deux angles θ et

φ). Comme nous le verrons plus bas, la commodité de l'équation (2.44) vient du fait qu'il n'est pas nécessaire d'isoler les coordonnées cycliques pour en déduire les constantes du mouvement. On peut donc simplement imposer au système d'être invariant par la transformation générale : $\vec{r}_i(t) \rightarrow \vec{r}_i(t) + \delta\vec{r}_i(t)$; l'équivalent de l'équation (2.44) est alors donné par :

$$\delta L = L(\vec{r} + \delta\vec{r}, \dot{\vec{r}} + \delta\dot{\vec{r}}, t) - L(\vec{r}, \dot{\vec{r}}, t) = 0 \implies \sum_{i=1}^N \vec{p}_i(t) \cdot \delta\vec{r}_i(t) = \text{Cte.} \quad (2.45)$$

- **invariance par translation dans l'espace et conservation de l'impulsion totale :** supposons que le potentiel appliqué V ne dépende que de la *différence*, $\vec{r}_i - \vec{r}_j$, entre les positions des particules :

$$V \equiv V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2, \vec{r}_1 - \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_1 - \vec{r}_N, \vec{r}_2 - \vec{r}_3, \dots). \quad (2.46)$$

Dans ce cas, une *translation uniforme*, laisse le lagrangien invariant. La transformation infinitésimale associée est donnée par :

$$\delta\vec{r}_i(t) = \delta\vec{a} \quad (\forall i), \quad (2.47)$$

où $\delta\vec{a} \rightarrow 0$. En remplaçant cette expression dans l'équation (2.45), on obtient :

$$\delta\vec{a} \cdot \vec{P} = \text{Cte} \quad \text{où} \quad \vec{P} = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i(t). \quad (2.48)$$

Puisque $\delta\vec{a}$ est quelconque, ceci implique que l'impulsion totale : \vec{P} , est bien conservée ($\dot{\vec{P}} = 0$).

- **invariance par rotation dans l'espace et conservation du moment cinétique total :** supposons de plus que le potentiel ne dépende que de la *distance*, $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, entre particules et non de leurs orientations relatives :

$$V \equiv V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|, |\vec{r}_1 - \vec{r}_3|, \dots, |\vec{r}_1 - \vec{r}_N|, |\vec{r}_2 - \vec{r}_3|, \dots). \quad (2.49)$$

Dans ce cas, le lagrangien est également invariant sous l'action d'une *rotation uniforme* de toutes les particules. La transformation infinitésimale associée est donnée par :

$$\delta\vec{r}_i(t) = \varepsilon \vec{e}_u \times \vec{r}_i(t) \quad (\forall i), \quad (2.50)$$

où $\varepsilon \rightarrow 0$ et \vec{e}_u est le vecteur unitaire dirigé suivant l'axe de rotation. En remplaçant cette expression dans l'équation (2.45), on obtient :

$$\sum_{i=1}^N (\varepsilon \vec{e}_u \times \vec{r}_i(t)) \cdot \vec{p}_i(t) = \text{Cte.} \quad (2.51)$$

En utilisant le fait que $(\vec{e}_u \times \vec{r}_i(t)) \cdot \vec{p}_i(t) = \vec{e}_u \cdot (\vec{r}_i(t) \times \vec{p}_i(t))$, on peut alors faire apparaître les moments cinétiques individuels : $\vec{L}_i(t) = \vec{r}_i(t) \times \vec{p}_i(t)$, qui dépendent en général du temps. On a alors :

$$\varepsilon \vec{e}_u \cdot \vec{L} = \text{Cte} \quad \text{où} \quad \vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i(t). \quad (2.52)$$

Puisque ε et \vec{e}_u sont quelconques, ceci implique que le moment cinétique total, \vec{L} , est bien conservé ($\dot{\vec{L}} = 0$).

Pour terminer, abordons un cas qui n'entre pas directement dans le cadre d'application de l'équation (2.44) et ne fait pas intervenir la notion de variable cyclique. Il peut cependant être analysé de la même manière. Ce cas correspond au lien entre **l'invariance par translation dans le temps et la conservation de l'énergie**. Reconsidérons un système à N particules décrit par un lagrangien

$L(q, \dot{q}, t)$. L'invariance par translation dans le temps implique que L doit être invariant sous la transformation infinitésimale suivante :

$$q_\alpha \rightarrow q_\alpha, \quad \dot{q}_\alpha \rightarrow \dot{q}_\alpha, \quad t \rightarrow t + \varepsilon, \quad (2.53)$$

qui correspond à une translation du temps t d'une quantité infinitésimale $\varepsilon \rightarrow 0$, les variables q et \dot{q} étant par ailleurs inchangées. Au premier ordre en ε , le lagrangien transformé s'écrit :

$$L(q, \dot{q}, t + \varepsilon) = L(q, \dot{q}, t) + \varepsilon \frac{\partial L}{\partial t} + \mathcal{O}(\varepsilon^2). \quad (2.54)$$

Le lagrangien est donc invariant par translation dans le temps si :

$$\delta L = L(q, \dot{q}, t + \varepsilon) - L(q, \dot{q}, t) = 0 \quad \implies \quad \frac{\partial L}{\partial t} = 0, \quad (2.55)$$

c'est-à-dire s'il ne dépend pas explicitement du temps. Pour en déduire la loi de conservation associée, prenons la dérivée totale de L par rapport au temps qui elle n'est pas généralement nulle puisque les q et \dot{q} sont des fonctions implicites du temps :

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial q} \cdot \dot{q} + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \cdot \ddot{q} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) \cdot \dot{q} + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \cdot \ddot{q} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \cdot \dot{q} \right). \quad (2.56)$$

A l'aide de la définition du moment conjugué, cette dernière équation peut s'écrire :

$$\frac{d}{dt} (p \cdot \dot{q} - L(q, \dot{q})) = 0 \quad (2.57)$$

Dans l'équation (2.57) on reconnaît la fonction de Hamilton $H(q, p) = p \cdot \dot{q} - L(q, \dot{q})$, qui correspond à l'énergie totale du système. Cette équation nous dit donc que si L ne dépend pas explicitement du temps, l'énergie totale du système est une constante du mouvement. *L'invariance par translation dans le temps implique donc la conservation de l'énergie.* Tout système fermé, même soumis à un champ extérieur (à condition qu'il soit constant dans le temps), a son énergie conservée.

2.2.3 Symétrie et lois de conservation en mécanique de Hamilton

Partie facultative

La mécanique de Hamilton offre aussi un cadre très puissant pour l'étude des symétries et de leurs conséquences. On peut en particulier reformuler le théorème de Noether dans le formalisme canonique et introduire la notion importante de générateur d'une transformation. C'est d'ailleurs la mécanique de Hamilton, plutôt que celle de Lagrange, qui est la plus proche de la mécanique quantique. A ce point, on peut, au moins en première lecture, passer directement à la section suivante concernant la mécanique quantique. La lecture de ce paragraphe est toutefois recommandé au lecteur qui désire en savoir davantage sur le lien en mécanique de Hamilton et mécanique quantique.

Rappelons que la fonction de Hamilton ou hamiltonien correspond à la transformée de Legendre du lagrangien par rapport à la vitesse généralisée :

$$H(q, p, t) \stackrel{\text{déf}}{=} p \cdot \dot{q} - L(q, \dot{q}, t), \quad (2.58)$$

où les variables q et t ne sont pas affectées par la transformation. En mécanique de Hamilton les équations du mouvement sont données par les équations de Hamilton qui, pour un système à n degrés de liberté, s'écrivent :

$$\dot{q}_\alpha = \frac{\partial H}{\partial p_\alpha}, \quad \dot{p}_\alpha = -\frac{\partial H}{\partial q_\alpha} \quad (\alpha = 1, \dots, n). \quad (2.59)$$

La mécanique de Hamilton est donc une reformulation de la mécanique de Lagrange dans le sens où les $2n$ équations différentielles du 1er ordre que sont les équations de Hamilton (2.59) sont

équivalentes aux n équations de Lagrange du 2ème ordre (2.22). En mécanique de Hamilton les variables q et p sont canoniquement conjuguées :

$$\boxed{\{q_\alpha, p_\beta\} = \delta_{\alpha,\beta}, \quad \{q_\alpha, q_\beta\} = \{p_\alpha, p_\beta\} = 0 \quad (\alpha, \beta = 1, \dots, n),} \quad (2.60)$$

où le crochet de Poisson de deux fonctions $A(q, p, t)$ et $B(q, p, t)$ de l'espace des phases est défini par :

$$\boxed{\{A, B\}_{q,p} \stackrel{\text{d\'ef}}{=} \frac{\partial A}{\partial q} \cdot \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial B}{\partial q} \cdot \frac{\partial A}{\partial p} = \sum_{\alpha=1}^n \left(\frac{\partial A}{\partial q_\alpha} \frac{\partial B}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial B}{\partial q_\alpha} \frac{\partial A}{\partial p_\alpha} \right).} \quad (2.61)$$

A une fonction $F(q, p, t)$ de l'espace des phases on peut associer une équation du mouvement qui s'écrit :

$$\boxed{\frac{dF}{dt} = \{F, H\} + \frac{\partial F}{\partial t},} \quad (2.62)$$

où H est l'hamiltonien associé au système considéré. Ces équations sont l'équivalent classique des équations de Heisenberg en mécanique quantique. Notons que, pour une fonction F qui ne dépend pas explicitement du temps, l'équation (2.62) peut s'écrire :

$$\frac{dF}{dt} = \{F, H\} \quad (\text{F ne dépend pas explicitement du temps}). \quad (2.63)$$

En prenant $F = q$ et $F = p$, les équations de Hamilton peuvent se mettre sous la forme d'un crochet de Poisson :

$$\dot{q} = \{q, H\}, \quad \dot{p} = \{p, H\}. \quad (2.64)$$

L'équation : $\dot{p} = \{p, H\}$, nous donne alors un premier lien entre symétrie et loi de conservation. En effet, supposons que H ne dépende pas de q . Cette dernière est alors une coordonnée cyclique pour H ; on peut aussi dire que H est invariant par translation de q . On a donc : $\{p, H\} = 0$. Ceci implique bien que p est conservée ($\dot{p} = 0$).

Exemple : on peut revenir à ce point à l'exemple d'une particule dans un champ électrique dirigé suivant l'axe z . L'hamiltonien correspondant est donné par :

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - qEz. \quad (2.65)$$

On voit alors que x et y sont des variables cycliques puisque : $\frac{\partial H}{\partial x} = \frac{\partial H}{\partial y} = 0$. Les variables canoniquement conjuguées à x et y , c'est-à-dire, p_x et p_y , respectivement, sont alors des constantes du mouvement : $\dot{p}_x = \dot{p}_y = 0$, puisque : $\{x, H\} = \{y, H\} = 0$. Par contre : $\frac{\partial H}{\partial z} = -qE$ donc $\dot{p}_z = qE$ et p_z n'est pas conservée au cours du temps.

Ces considérations montrent donc comment le lien entre variable cyclique et constante de mouvement apparaît naturellement en mécanique de Hamilton. Si H ne dépend pas explicitement d'une coordonnée, disons q_β , cette dernière est une variable cyclique :

$$\boxed{\frac{\partial H}{\partial q_\beta} = 0 \quad (q_\beta \text{ est une variable cyclique).} \quad (2.66)$$

Le système, décrit par l'hamiltonien H est alors invariant par translation de la coordonnée q_β . Puisque p_β est canoniquement conjuguée à q_β , ceci implique par ailleurs que : $\{p_\beta, H\} = 0$. Les équations de Hamilton montrent alors que : $\dot{p}_\beta = 0$, c'est-à-dire que l'impulsion p_β est une constante du mouvement. De manière générale, une certaine fonction C de l'espace des phases est une constante du mouvement si :

$$\boxed{\frac{dC}{dt} = 0 \quad (C \text{ est une constante du mouvement}) \iff \{C, H\} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = 0.} \quad (2.67)$$

Si l'on applique l'équation (2.67) à H lui-même, on voit que H est une constante du mouvement à la condition qu'il ne dépende pas explicitement du temps. Le système physique étant décrit par

H , l'indépendance de H vis-à-vis du temps est synonyme d'invariance des propriétés physiques du système par translation dans le temps. On retrouve donc bien que l'invariance par translation dans le temps implique la conservation de l'énergie.

Le formalisme canonique permet aussi d'introduire la notion importante de **générateur** d'une transformation. Pour cela, il nous faut revenir aux **transformations canoniques**. Une transformation canonique est un changement de variables :

$$q_\alpha \rightarrow q'_\alpha(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n), \quad p_\alpha \rightarrow p'_\alpha(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n), \quad (2.68)$$

qui préserve la forme des équations de Hamilton :

$$\dot{q}_\alpha = \frac{\partial H}{\partial p_\alpha}, \quad \dot{p}_\alpha = -\frac{\partial H}{\partial q_\alpha} \iff \dot{q}'_\alpha = \frac{\partial H}{\partial p'_\alpha}, \quad \dot{p}'_\alpha = -\frac{\partial H}{\partial q'_\alpha} \quad (\alpha = 1, \dots, n). \quad (2.69)$$

Une condition pour qu'une transformation donnée soit canonique est que :

$$\{q'_\alpha, p'_\beta\}_{q,p} = \delta_{\alpha,\beta}, \quad \{q'_\alpha, q'_\beta\}_{q,p} = \{p'_\alpha, p'_\beta\}_{q,p} = 0 \quad (\alpha, \beta = 1, \dots, n). \quad (2.70)$$

Notons que ce critère est indépendant de H (indépendant du système physique considéré).

On peut alors définir une transformation canonique infinitésimale ($\varepsilon \rightarrow 0$) par les équations :

$$q_\alpha \rightarrow q'_\alpha = q_\alpha + \varepsilon \frac{\partial G}{\partial p_\alpha} = q_\alpha + \delta q_\alpha, \quad (2.71a)$$

$$p_\alpha \rightarrow p'_\alpha = p_\alpha - \varepsilon \frac{\partial G}{\partial q_\alpha} = p_\alpha + \delta p_\alpha, \quad (2.71b)$$

où $G \equiv G(q, p, t)$ est une fonction de l'espace des phases qui porte le nom de *générateur de la transformation*.

exercice : vérifier que la transformation infinitésimale (2.71) est bien canonique.

Symétrie et loi de conservation en mécanique de Hamilton : l'invariance du hamiltonien sous l'effet d'une transformation canonique infinitésimale de générateur G , voir (2.71), c'est-à-dire l'existence d'une symétrie, implique que le générateur de la transformation est une constante du mouvement.

Montrons que si H est **invariant** par la transformation (2.71) alors G est **une constante du mouvement**. La variation δH de H associée à la transformation est donnée par :

$$\delta H = \frac{\partial H}{\partial q} \delta q + \frac{\partial H}{\partial p} \delta p = \varepsilon \{H, G\}. \quad (2.72)$$

Si H est invariant on a : $\delta H = 0$. Ceci implique que : $\{H, G\} = \dot{G} = 0$ et donc que G est bien une constante du mouvement.

De manière générale, une fonction F a pour variation sous l'effet d'une transformation canonique infinitésimale :

$$\delta F = \varepsilon \{F, G\}, \quad (2.73)$$

qui est valable au premier ordre en ε .

Exemples :

- **l'impulsion est le générateur des translations dans l'espace :** considérons une particule dans un espace 1D. Prenons G égale à l'impulsion de la particule : $G = p$. On a alors :

$$\delta x = \varepsilon \{x, p\} = \varepsilon, \quad \delta p = \varepsilon \{p, p\} = 0. \quad (2.74)$$

La transformation correspond alors à une translation dans l'espace :

$$x' = x + \varepsilon, \quad p' = p. \quad (2.75)$$

On dit de p que c'est le générateur des translations dans l'espace.

- **le moment cinétique est le générateur des rotations dans l'espace** : considérons maintenant une particule dans \mathbb{R}^3 . Prenons G égale à la composante $L_z = xp_y - yp_x$ du moment cinétique orbital. On a alors :

$$\delta x = \varepsilon \{x, L_z\} = \varepsilon \{x, xp_y - yp_x\} = -\varepsilon y = -\delta\theta y, \quad (2.76)$$

$$\delta y = \varepsilon \{y, L_z\} = \varepsilon \{y, xp_y - yp_x\} = +\varepsilon x = +\delta\theta x, \quad (2.77)$$

$$\delta z = \varepsilon \{z, L_z\} = \varepsilon \{z, xp_y - yp_x\} = 0, \quad (2.78)$$

qui correspond à une rotation infinitésimale d'angle $\delta\theta = \varepsilon \rightarrow 0$ autour de l'axe z :

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \vec{r} + \delta\vec{\theta} \times \vec{r} \quad (\delta\vec{\theta} = \varepsilon\vec{e}_z). \quad (2.79)$$

Le moment cinétique est donc bien le générateur des rotations dans l'espace.

- **l'hamiltonien est le générateur des translations dans le temps** : prenons enfin $G = H$. On a alors :

$$\delta q = \varepsilon \{q, H\} = \varepsilon \dot{q}, \quad \delta p = \varepsilon \{p, H\} = \varepsilon \dot{p}. \quad (2.80)$$

Ceci correspond bien à une translation dans le temps puisqu'on peut réécrire ces équations comme :

$$q(t + \varepsilon) = q(t) + \varepsilon \dot{q}, \quad p(t + \varepsilon) = p(t) + \varepsilon \dot{p}. \quad (2.81)$$

L'hamiltonien est donc bien le générateur des translations dans le temps.

2.2.4 Bilan du cours

- Une symétrie d'un système physique est une transformation des variables d'espace et/ou du temps qui laisse les équations du mouvement de ce système invariante. En mécanique de Lagrange elle laisse le lagrangien invariant à une dérivée totale en temps près.
- Pour une transformation donnée (translation, rotation) il existe deux points de vue : actif ou passif. Ces points de vue sont totalement équivalents.
- Il faut distinguer le principe de relativité de Galilée (symétrie universelle des lois de la physique) d'une symétrie propre à un système physique donné. Le principe de relativité de Galilée permet, par exemple, de déterminer la forme générale de l'énergie cinétique, voir (2.25).
- En présence d'un potentiel arbitraire, la symétrie d'un système est généralement abaissée par rapport au cas libre. Il faut savoir déterminer la symétrie d'un système (à partir de la donnée des équations du mouvement, du lagrangien ou du hamiltonien), les variables cycliques et les constantes du mouvement associées.
- A une symétrie correspond une loi de conservation. Il faut savoir faire le lien entre symétrie et loi de conservation.

2.2.5 Références

- Aslangul [1], Tome 2, Chapitre 17 (pour une introduction à l'importance des symétries en physique, l'énoncé du principe de Galilée, le lagrangien d'une particule libre ainsi que le lien entre le formalisme classique et quantique).
- L. Landau et E. Lifchitz, *Physique Théorique - Tome 1 : Mécanique*, Ellipses Marketing (2012) (voir les chapitres 1 et 2 pour une introduction générale à la mécanique et en rapport avec le principe de Galilée et le lagrangien d'une particule libre).
- R. Shankar Shankar [7] (voir le chapitre 2 pour un exposé sur les symétries et lois de conservation en mécanique analytique).
- Evariste Galois, https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89variste_Galois#cite_note-7.
- E. Frenkel, *Elementary Introduction to the Langlands Program*, <https://www.youtube.com/watch?v=wqp0yJvABh0> (pour une introduction très élémentaire au Programme de Langlands et à l'importance des symétries aussi bien en mathématiques qu'en physique).

2.2.6 Exercices

1. Montrer que :

$$R_x(\varepsilon_x)R_y(\varepsilon_y) - R_y(\varepsilon_y)R_x(\varepsilon_x) = \begin{pmatrix} 0 & -\varepsilon_x\varepsilon_y & 0 \\ \varepsilon_x\varepsilon_y & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = R_z(\varepsilon_x\varepsilon_y) - \mathbf{1} \neq 0, \quad (2.82)$$

qui est une généralisation de l'équation (2.17).

2. Montrer que deux lagrangiens qui diffèrent par une dérivée totale en temps donnent les mêmes équations du mouvement.
3. Comment se transforme un champ vectoriel, par exemple un champ électrique, sous l'action d'une translation ?
4. Donner les équations de Lagrange associées au :
 - (a) lagrangien du problème à deux corps en présence d'un potentiel central, (2.39).
 - (b) lagrangien d'une particule en interaction avec un champ électromagnétique, (2.40). Vérifier que l'on retrouve bien la force de Lorentz.
5. On considère une particule classique dans un piège harmonique. Ecrire le lagrangien de la particule. Quelles sont les variables cycliques ? A quelle symétrie sont-elles associées ? En déduire la loi de conservation correspondante. Montrer que l'on obtient les mêmes résultats en considérant le hamiltonien de la particule.
6. (question bonus) Vérifier que la transformation infinitésimale (2.71) est bien canonique.

2.3 Symétrie et lois de conservation en mécanique quantique

On souhaite transcrire les idées développées dans le cadre de la mécanique analytique à la mécanique quantique. On s'intéresse donc à l'effet induit par une transformation (translation, rotation, ...) sur les grandeurs mathématiques qui modélisent le système physique. Une différence importante entre la mécanique classique et la mécanique quantique porte d'emblée sur cette modélisation mathématique. Dans tous les cas (classique et quantique) le système physique est un objet (une particule ou un ensemble de particules, avec ou sans spin, neutre ou portant une charge électrique, ...) évoluant dans l'espace ordinaire. La mécanique classique décrit le système par la simple donnée d'une collection de points repérant les coordonnées du système dans \mathbb{R}^3 . C'est donc naturellement sur ces variables de l'espace ordinaire que les transformations agissent en mécanique classique. Au contraire, en mécanique quantique, la modélisation mathématique du même système fait intervenir un ket d'état qui appartient à un espace abstrait qui n'a rien à voir avec l'espace ordinaire. On considère aussi des observables agissant sur ce ket et qui modélisent des grandeurs physiques. Il s'agit donc dans un premier temps de définir la **représentation** des transformations dans l'espace des états ainsi que la manière dont ces transformations agissent sur les états et les observables.

2.3.1 Translations en mécanique quantique

Dans l'espace ordinaire \mathbb{R}^3 , une translation d'un vecteur \vec{a} est représentée par un opérateur $T_{\vec{a}}$ tel que :

$$\vec{r}' = T_{\vec{a}} \vec{r} = \vec{r} + \vec{a} \quad (\text{point de vue actif}), \quad (2.83)$$

où \vec{r} et \vec{r}' sont dans le même référentiel puisque l'on a adopté le point de vue actif (la transformation est supposée agir sur la variable \vec{r} modélisant le système physique). On peut aussi interpréter la même équation, $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{a}$, dans le point de vue passif où c'est le repère qui est translaté de $-\vec{a}$. L'ensemble des translations a une structure de groupe abélien, voir la section 2.2.

2.3.1.1 Représentation de l'opérateur de translation en mécanique quantique

Afin de modéliser l'action des translations dans l'espace des états nous allons associer à un opérateur $T_{\vec{a}}$ agissant dans l'espace ordinaire, un opérateur $\mathcal{T}(T_{\vec{a}})$ ou plus simplement $\mathcal{T}_{\vec{a}}$ agissant dans l'espace des états. On supposera que l'ensemble des opérateurs $\mathcal{T}(T)$ a les mêmes propriétés de groupe que les T :

$$\begin{aligned} \text{Identité : } T_{\vec{0}} \cdot T_{\vec{a}} = T_{\vec{a}} &\implies \mathcal{T}(T_{\vec{0}}) \cdot \mathcal{T}(T_{\vec{a}}) = \mathcal{T}(T_{\vec{a}}), \\ \text{Inverse : } T^{-1}T = 1 &\implies \mathcal{T}^{-1}(T)\mathcal{T}(T) = 1, \\ \text{Loi de composition : } T_1T_2 = T_3 &\implies \mathcal{T}(T_1)\mathcal{T}(T_2) = \mathcal{T}(T_3), \\ \text{Associativité : } T_1(T_2T_3) = (T_1T_2)T_3 = T_1T_2T_3 & \\ \implies (\mathcal{T}(T_1)\mathcal{T}(T_2))\mathcal{T}(T_3) = \mathcal{T}(T_1)(\mathcal{T}(T_2)\mathcal{T}(T_3)) = \mathcal{T}(T_1)\mathcal{T}(T_2)\mathcal{T}(T_3), & \\ \text{Commutativité : } T_1T_2 = T_2T_1 &\implies \mathcal{T}(T_1)\mathcal{T}(T_2) = \mathcal{T}(T_2)\mathcal{T}(T_1). \end{aligned} \quad (2.84)$$

Notons que la représentation \mathcal{T} est une représentation à une phase près. Nous y reviendrons par la suite et supposons pour l'instant que la phase est nulle.

2.3.1.2 Action de l'opérateur de translation sur un ket de base

Définissons l'opérateur \mathcal{T} au moyen de son action sur les kets de base. Ces derniers sont les kets de position. Sous l'action d'une translation de vecteur \vec{a} on définit :

$$\boxed{\mathcal{T}(\vec{a})|\vec{x}\rangle \stackrel{\text{déf}}{=} |T_{\vec{a}}\vec{x}\rangle = |\vec{x} + \vec{a}\rangle}, \quad (2.85)$$

où, par convention, la phase globale a été considérée nulle et où l'on distingue clairement l'opérateur $\mathcal{T}(\vec{a})$ agissant dans l'espace des états de l'opérateur $T_{\vec{a}}$ agissant sur des vecteurs ordinaire de \mathbb{R}^3 . Notons que, naturellement, cette définition implique que les kets $|\vec{x}\rangle$ ne sont pas des kets propres de \mathcal{T} .

2.3.1.3 Action de l'opérateur de translation sur un ket d'état

De la définition (2.85) on peut déduire la manière dont \mathcal{T} agit sur un ket d'état quelconque $|\psi\rangle$. Sous l'action d'une translation de vecteur \vec{a} , le ket d'état se transforme comme :

$$|\psi\rangle \longrightarrow |\psi'\rangle = \mathcal{T}(\vec{a})|\psi\rangle \quad (\text{point de vue actif}). \quad (2.86)$$

Cette relation est l'analogie de l'équation classique (2.83) dans le point de vue *actif* puisque l'opérateur \mathcal{T} agit sur le système physique modélisé par le ket d'état.⁷ Développons le ket d'état initial sur la base continue des kets propres de l'opérateur position :

$$|\psi\rangle = \int d^3\vec{x} |\vec{x}\rangle \langle \vec{x}|\psi\rangle, \quad \psi(\vec{x}) = \langle \vec{x}|\psi\rangle, \quad (2.87)$$

où l'on a noté que les coefficients de la décompositions sont les valeurs prises par la fonction d'onde aux différents points de l'espace. L'état transformé est alors donné par :

$$|\psi'\rangle = \mathcal{T}(\vec{a})|\psi\rangle = \int d^3\vec{x} \mathcal{T}(\vec{a})|\vec{x}\rangle \langle \vec{x}|\psi\rangle = \int d^3\vec{x} |\vec{x} + \vec{a}\rangle \langle \vec{x}|\psi\rangle. \quad (2.88)$$

Dans la dernière intégrale on peut procéder au changement de variables : $\vec{x} \rightarrow \vec{x}' = \vec{x} + \vec{a}$, et, sans aucune perte de généralité, renommer l'indice muet d'intégration \vec{x}' en \vec{x} . Ces manipulations conduisent à :

$$|\psi'\rangle = \int d^3\vec{x} |\vec{x}\rangle \langle \vec{x} - \vec{a}|\psi\rangle = \int d^3\vec{x} |\vec{x}\rangle \psi(\vec{x} - \vec{a}). \quad (2.89)$$

En projetant la dernière équation sur un ket de base $|\vec{r}\rangle$, on obtient finalement :

$$\boxed{\psi'(\vec{r}) = \langle \vec{r}|\mathcal{T}(\vec{a})|\psi\rangle = \psi(\vec{r} - \vec{a}) = \psi(T_{\vec{a}}^{-1}\vec{r})}. \quad (2.90)$$

L'équation (2.90) correspond simplement à la transformation active d'une fonction ordinaire (champ scalaire), comparer les équations (2.90) et (2.35). Elle peut aussi s'écrire :

$$\boxed{\psi'(\vec{r}') = \psi(\vec{r})}, \quad (2.91)$$

qui, en accord avec le principe de relativité, correspond bien au fait que l'état transformé à la position transformée est indentique à l'état initial à la position initiale.

2.3.1.4 Unitarité de l'opérateur de translation : principe de relativité de Galilée en mécanique quantique et théorème de Wigner

Par analogie avec le cas classique, on peut énoncer le principe de relativité de Galilée et donner ses conséquences en mécanique quantique.

Principe de relativité de Galilée en mécanique quantique et théorème de Wigner :

Soient deux états $|\psi\rangle$ et $|\phi\rangle$ de l'espace des états du système dont on étudie la transformation sous l'action d'un opérateur $\mathcal{T} : |\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle = \mathcal{T}|\psi\rangle$ et de même pour $|\phi\rangle$. Le principe de relativité de Galilée (symétrie universelle des lois de la physique provenant de l'uniformité de l'espace et du temps ainsi que de l'isotropie de l'espace) nous dit que les prévisions physiques ne doivent pas dépendre de la transformation (translation, rotation, etc...). Ceci n'est pas possible pour un opérateur \mathcal{T} quelconque.

D'après Wigner, les seules transformations qui permettent de conserver les propriétés physiques du système sont celles qui conservent le **module** du produit scalaire :

$$\left. \begin{array}{l} |\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle = \mathcal{T}|\psi\rangle \\ |\phi\rangle \rightarrow |\phi'\rangle = \mathcal{T}|\phi\rangle \end{array} \right\} \Rightarrow |\langle \psi'|\phi'\rangle|^2 = |\langle \psi|\phi\rangle|^2. \quad (2.92)$$

Un opérateur \mathcal{T} satisfaisant à l'équation (2.92) est parfois qualifié d'*opérateur de symétrie*. Wigner a par ailleurs montré (théorème de Wigner) qu'un opérateur de symétrie ne peut être qu'unitaire (cas des translations, rotations, etc...) ou anti-unitaire (renversement du temps).

7. Le point de passif en mécanique quantique sera introduit plus tard, au niveau de la transformation des observables.

Le cas des opérateurs anti-unitaires est peu fréquent et intervient essentiellement dans le cas de l'opérateur de renversement du temps. Par ailleurs, un résultat général de la théorie de la représentation stipule que toute transformation qui peut être reliée de manière infinitésimale à l'identité est représentée par un opérateur unitaire (c'est le cas des translations et rotations puisque l'on peut définir des translations et des rotations infinitésimales). Sans nous préoccuper davantage des opérateurs anti-unitaires, montrons que la contrainte (2.92) conduit naturellement aux opérateurs unitaires. L'égalité en module peut s'écrire plus explicitement :

$$\langle \psi' | \phi' \rangle^* \langle \psi' | \phi' \rangle = \langle \psi | \phi \rangle^* \langle \psi | \phi \rangle. \quad (2.93)$$

A l'aide de l'équation (2.93) on peut alors procéder à l'identification suivante :⁸

$$\overbrace{\langle \psi' | \phi' \rangle^* \langle \psi' | \phi' \rangle} = \overbrace{\langle \psi | \phi \rangle^* \langle \psi | \phi \rangle},$$

qui permet bien de définir les opérateurs unitaires :

$$\langle \psi' | \phi' \rangle = \langle \psi | \mathcal{T}^\dagger \mathcal{T} | \phi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle \Rightarrow \mathcal{T}^\dagger \mathcal{T} = \mathbf{1}_\mathcal{E}. \quad (2.94)$$

Appliqué aux opérateurs de translation présentés ci-dessus, le principe de relativité de Galilée, allié au théorème de Wigner, implique que l'opérateur de translation est un opérateur unitaire :

$$\boxed{\mathcal{T}^\dagger(\vec{a}) \mathcal{T}(\vec{a}) = \mathbf{1}_\mathcal{E} \quad (\forall \vec{a})}. \quad (2.95)$$

L'unitarité de \mathcal{T} découle du principe de relativité et n'a aucun rapport avec une symétrie propre au système.

2.3.1.5 Opérateur de translation et générateur des translations

On peut construire explicitement l'opérateur de translation. Pour le faire, le plus simple est de commencer par considérer une translation infinitésimale de vecteur $\delta\vec{a} \rightarrow 0$. Dans ce cas, l'équation (2.90) conduit à :

$$\psi'(\vec{r}) = \psi(\vec{r} - \delta\vec{a}) \approx \psi(\vec{r}) - \delta\vec{a} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} \psi(\vec{r}) + \dots = \psi(\vec{r}) - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{a} \cdot \vec{P} \psi(\vec{r}) + \dots, \quad (2.96)$$

où l'on s'est servi de la représentation- q de l'opérateur impulsion : $\vec{P} = -i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{r}}$, pour écrire : $\vec{\nabla}_{\vec{r}} = \frac{i}{\hbar}\vec{P}$. Cette dernière équation peut aussi s'écrire :

$$\psi'(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \mathcal{T}(\vec{a}) | \psi \rangle = \langle \vec{r} | \mathbf{1}_\mathcal{E} - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{a} \cdot \vec{P} + \mathcal{O}(\delta\vec{a}^2) | \psi \rangle, \quad (2.97)$$

d'où l'on tire :

$$\boxed{\mathcal{T}(\delta\vec{a}) = \mathbf{1}_\mathcal{E} - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{a} \cdot \vec{P} + \mathcal{O}(\delta\vec{a}^2)}. \quad (2.98)$$

Notons que si $\delta\vec{a}$ est un vecteur ordinaire, l'impulsion est, quant à elle, un **opérateur**.⁹ On dit de l'opérateur impulsion, \vec{P} , que c'est le **générateur**¹⁰ des translations dans l'espace des positions. Ces considérations se généralisent directement au cas d'une translation finie de vecteur \vec{a} . Pour cela on compose N translations infinitésimales $\delta\vec{a}$ où : $N \rightarrow \infty$ et $\delta\vec{a} \rightarrow 0$, tout en maintenant $\vec{a} = N\delta\vec{a}$ fini. Ceci s'écrit :

$$\mathcal{T}(\vec{a}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\mathbf{1}_\mathcal{E} - \frac{i}{\hbar} \frac{\vec{a}}{N} \cdot \vec{P} \right)^N. \quad (2.99)$$

En utilisant l'analogie de : $\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{x}{N} \right)^N = e^x$, cette dernière équation nous donne alors :

$$\boxed{\mathcal{T}(\vec{a}) = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{a} \cdot \vec{P}}}. \quad (2.100)$$

Notons que puisque \vec{P} est hermitique, l'opérateur $\mathcal{T}(\vec{a})$ est bien unitaire.

8. C'est à ce niveau que l'autre solution, qui conduit à des opérateurs anti-unitaire, est éliminée.

9. Notons ici que l'on continue d'utiliser la convention où l'opérateur est désigné par une lettre majuscule.

10. La notion de générateur n'existe que pour les transformations continues, *i.e.*, les transformations connectées à l'identité. Dans le cas des groupes continus, les générateurs nous renseignent sur les transformations infinitésimales au voisinage de l'identité.

2.3.1.6 Analogie avec la mécanique classique et représentation à une phase près

En mécanique classique, la translation dans l'espace (des positions) d'un système physique se traduit mathématiquement par les équations :

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \vec{r} + \vec{a}, \quad \vec{p} \rightarrow \vec{p}' = \vec{p}. \quad (2.101)$$

En mécanique quantique, les observables position \vec{R} et impulsion \vec{P} , n'ont, en elles-mêmes, que peu de sens physique puisque c'est le ket d'état qui modélise le système. Un sens physique peut par contre être attribué aux *moments* associés à ces observables (vues comme des variables aléatoires) dans un état donné (qui nous informe sur la densité de probabilité). En particulier, les moyennes (moments d'ordre 1) de la position et de l'impulsion doivent se transformer comme des variables classiques. Ces dernières correspondent en effet à la position moyenne et l'impulsion moyenne du centre du paquet d'ondes. Les moments d'ordre plus élevé décrivent, quant à eux, l'effet des fluctuations quantiques. L'écart-type, par exemple, rend compte de la dispersion par rapport à la moyenne du paquet d'ondes et intervient dans les relations d'incertitude de Heisenberg. Afin de s'assurer que l'on a correctement défini la translation en mécanique quantique on doit donc vérifier que l'on retrouve bien :

$$\langle \vec{R} \rangle \rightarrow \langle \vec{R}' \rangle = \langle \vec{R} \rangle + \vec{a}, \quad \langle \vec{P} \rangle \rightarrow \langle \vec{P}' \rangle = \langle \vec{P} \rangle, \quad (2.102)$$

par analogie avec le cas classique et où : $\langle \vec{R}' \rangle \equiv \langle \psi' | \vec{R} | \psi' \rangle$ et $\langle \vec{R} \rangle \equiv \langle \psi | \vec{R} | \psi \rangle$.

Avant d'aborder le calcul, et pour se placer dans le cas le plus général possible, on se souviendra du fait que la représentation \mathcal{T} est une représentation à une phase près. En suivant Aslangul, re-introduisons cette phase, que nous avons supposée nulle jusqu'à maintenant, en écrivant la fonction d'onde transformée comme :

$$\psi'(\vec{r}) = e^{i\alpha(\vec{r})} \psi(\vec{r} - \vec{a}), \quad (2.103)$$

où la phase α est supposée être *locale*, c'est-à-dire qu'elle dépend de \vec{r} . Le calcul de la moyenne de \vec{R} dans l'état transformé se fait alors comme suit :

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}' \rangle = \langle \psi' | \vec{R} | \psi' \rangle &= \int d^3\vec{x} \psi'^*(\vec{x}) \vec{x} \psi'(\vec{x}) = \int d^3\vec{x} e^{-i\alpha(\vec{x})} \psi(\vec{x} - \vec{a}) \vec{x} e^{i\alpha(\vec{x})} \psi(\vec{x} - \vec{a}) \\ &= \int d^3\vec{x} e^{-i\alpha(\vec{x} + \vec{a})} \psi(\vec{x}) \left(\vec{x} + \vec{a} \right) e^{i\alpha(\vec{x} + \vec{a})} \psi(\vec{x}) \\ &= \int d^3\vec{x} \psi(\vec{x}) \vec{x} \psi(\vec{x}) + \vec{a}, \end{aligned} \quad (2.104)$$

où, dans la dernière équation les phases se compensent et nous avons supposé que la fonction d'onde est normalisée. On en déduit alors que :

$$\langle \vec{R}' \rangle = \langle \vec{R} \rangle + \vec{a},$$

qui est bien compatible avec l'équation classique correspondante. Un calcul analogue pour la moyenne de \vec{P} dans l'état transformé conduit, par contre, à :

$$\langle \vec{P}' \rangle = \langle \vec{P} \rangle + \hbar \langle \vec{\nabla}_{\vec{r}} \alpha(\vec{R}) \rangle.$$

Ce résultat n'est compatible avec le résultat attendu pour une translation dans l'espace : $\langle \vec{P}' \rangle = \langle \vec{P} \rangle$, que dans le cas où : $\vec{\nabla}_{\vec{r}} \alpha(\vec{r}) = 0$, c'est-à-dire lorsque $\alpha = \text{Cte}$ est une phase *globale*. C'est la raison pour laquelle nous avons, dès le début, pris : $\alpha = 0$.

2.3.1.7 Action de l'opérateur de translation sur une observable et invariance par translation

Jusqu'à maintenant, nous avons employé le point de vue **actif** : la transformation agit sur le système physique (modélisé par le ket $|\psi\rangle$), les observables étant fixées. Ces dernières peuvent être visualisées comme des "repères" par rapport auxquels les grandeurs physiques sont mesurées. Dans

ce cadre, une transformation qui agirait sur les observables tout en laissant le ket d'état inchangé serait l'analogie d'une transformation **passive**. Pour voir comment, en mécanique quantique, on peut passer d'un point de vue à l'autre, il suffit d'explicitier davantage les moyennes transformées :

$$\langle \vec{R} \rangle \rightarrow \langle \vec{R}' \rangle = \langle \vec{R} \rangle + \vec{a}, \quad \langle \vec{P} \rangle \rightarrow \langle \vec{P}' \rangle = \langle \vec{P} \rangle. \quad (2.105)$$

Considérons la moyenne $\langle \vec{R}' \rangle$. Un simple regroupement des termes permet de voir que :

$$\langle \vec{R}' \rangle \equiv \langle \psi' | \vec{R} | \psi' \rangle = \underbrace{\langle \psi | \mathcal{T}^\dagger}_{(\text{actif})} \vec{R} \underbrace{\mathcal{T} | \psi \rangle}_{(\text{actif})} = \langle \psi | \underbrace{\mathcal{T}^\dagger \vec{R} \mathcal{T}}_{(\text{passif})} | \psi \rangle = \langle \psi | \vec{R}' | \psi \rangle = \langle \vec{R}' \rangle, \quad (2.106)$$

où \vec{R}' est l'observable position transformée. En procédant de même avec l'impulsion on obtient :

$$\boxed{\vec{R}' = \mathcal{T}^\dagger(\vec{a}) \vec{R} \mathcal{T}(\vec{a}), \quad \vec{P}' = \mathcal{T}^\dagger(\vec{a}) \vec{P} \mathcal{T}(\vec{a}) \quad (\forall |\psi\rangle)}. \quad (2.107)$$

Les équations (2.107) montrent, dans le cas particulier des opérateurs position et impulsion, comment l'opérateur de symétrie agit sur des observables. Les résultats du paragraphe précédent, (2.102), peuvent être retrouvés au moyen des observables transformées plutôt que des états transformés. Voyons comment cela fonctionne.

Considérons l'impulsion transformée. Puisque \mathcal{T} commute avec \vec{P} , on a :

$$\vec{P}' = \vec{P}. \quad (2.108)$$

Cette identité opératorielle est l'équivalent quantique de l'égalité classique : $\vec{p} \rightarrow \vec{p}' = \vec{p}$, et est bien compatible de ce que l'on attend d'une translation dans l'espace des positions.

Considérons maintenant l'opérateur position \vec{R} . Puisque nous cherchons un effet qui, a priori, est du premier ordre en \vec{a} nous pourrions simplement utiliser l'opérateur de translation infinitésimale développé au même ordre. Pour plus de généralité, et étant donné que les calculs qui suivent se retrouvent dans de nombreux problèmes, nous allons cependant utiliser la forme finie de l'opérateur de translation, (2.100). Puisque ce dernier ne commute pas avec \vec{R} , il faut bien prendre garde à respecter l'ordre dans lequel interviennent les différents opérateurs :

$$\vec{R}' = e^{\frac{i}{\hbar} \vec{a} \cdot \vec{P}} \vec{R} e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{a} \cdot \vec{P}}. \quad (2.109)$$

Afin de simplifier cette expression, nous souhaiterions commuter \vec{R} et $e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{a} \cdot \vec{P}}$ de manière à ce que les arguments des deux exponentielles se compensent. Pour le faire, nous allons nous placer en représentation- p où : $\vec{R} = +i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{p}}$, et faire agir tout le membre de droite sur une fonction (test) propre de l'opérateur $\vec{P} : f(\vec{p})$, pour laquelle \vec{P} a la valeur propre \vec{p} . En se souvenant qu'un opérateur (ici : $\vec{\nabla}_{\vec{p}}$) agit sur *tout* ce qui est à sa droite, nous sommes conduits aux manipulations suivantes :

$$\begin{aligned} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{a} \cdot \vec{P}} i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{p}} e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{a} \cdot \vec{P}} f(\vec{p}) &= e^{\frac{i}{\hbar} \vec{a} \cdot \vec{P}} \left(\vec{a} e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{a} \cdot \vec{P}} f(\vec{p}) + e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{a} \cdot \vec{P}} i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{p}} f(\vec{p}) \right) \\ &= \left(\vec{a} + i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{p}} \right) f(\vec{p}). \end{aligned} \quad (2.110)$$

Le résultat devant être vrai quelque soit la fonction (test) f , nous en déduisons l'identité opératorielle :

$$\vec{R}' = \vec{R} + \vec{a} \mathbf{1}_{\mathcal{E}}, \quad (2.111)$$

où l'opérateur identité a été ajouté pour expliciter davantage la nature opératorielle du membre de droite. C'est bien la non-commutativité de \vec{R} et \mathcal{T} qui génère la translation. L'identité (2.111) est l'équivalent quantique de l'égalité classique : $\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \vec{r} + \vec{a}$. Elle traduit le fait que l'observable \vec{R}' mesure la position depuis une origine décalée de $-\vec{a}$ par rapport à l'observable \vec{R} ; ceci est en accord avec le point de vue passif.

En prenant la moyenne des équation (2.108) et (2.111) sur l'état non transformé $|\psi\rangle$ on obtient alors :

$$\langle \vec{R}' \rangle = \langle \vec{R} \rangle + \vec{a} \quad (= \langle \vec{R}' \rangle), \quad \langle \vec{P}' \rangle = \langle \vec{P} \rangle \quad (= \langle \vec{P}' \rangle), \quad (2.112)$$

ce qui est bien en accord avec (2.105) et peut s'interpréter dans le point de vue passif en disant que l'on a décalé l'origine des coordonnées de $-\vec{a}$. Insistons une nouvelle fois sur le fait que le résultat de la transformation ne dépend pas du point de vue utilisé. Ceci se traduit par le fait que :

$$\langle \vec{R}' \rangle = \langle \vec{R} \rangle', \quad \langle \vec{P}' \rangle = \langle \vec{P} \rangle'. \quad (2.113)$$

Sur la base de ces considérations, l'évaluation d'une transformation sur un système modélisé par un ket d'état $|\psi\rangle$ dont on mesure une certaine observable Ω , peut se faire de deux manières qui sont strictement équivalentes :

- **point de vue actif** : la transformation agit sur le ket et l'observable est inchangée

$$|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle = \mathcal{T}|\psi\rangle, \quad \Omega \text{ inchangée} \quad (\text{point de vue actif}). \quad (2.114)$$

Ceci amène à évaluer des moyennes du type : $\langle \Omega \rangle'$.

- **point de vue passif** : la transformation agit sur l'observable et le ket est inchangé

$$\Omega \rightarrow \Omega' = \mathcal{T}^\dagger \Omega \mathcal{T}, \quad |\psi\rangle \text{ inchangé} \quad (\text{point de vue passif}). \quad (2.115)$$

Ceci amène à évaluer des moyennes du type : $\langle \Omega' \rangle$.

Dans le cas général, nous sommes donc amenés à évaluer des moyennes du type : $\langle \Omega' \rangle$ ou $\langle \Omega \rangle'$. Le résultat ne dépendant pas du point de vue, on a, dans tous les cas :

$$\langle \Omega' \rangle = \langle \Omega \rangle'. \quad (2.116)$$

Notons aussi que l'action de \mathcal{T} sur les observables n'a aucun rapport avec une symétrie propre au système. Elle ne découle pas non plus du principe de relativité (ce dernier a imposé à \mathcal{T} d'être unitaire). C'est plutôt le principe de correspondance que nous avons invoqué. L'équation (2.115) est vraie pour tout opérateur (voir plus bas pour la condition d'invariance par translation).

A ce point, on ne peut s'empêcher d'établir un lien entre ces points de vue et les points de vue de Schrödinger et Heisenberg dans l'étude de la dynamique d'un système quantique. Le lien paraît plus évident si l'on considère que l'hamiltonien H est le générateur des translations dans le temps. Le point de vue de Heisenberg est l'équivalent du point de vue passif pour ces transformations temporelles. Comme nous l'avons souligné dans le chapitre sur la dynamique, le point de vue de Heisenberg est proche de celui de la mécanique classique dans le sens où l'on retrouve des équations opératorielles semblables aux équations classiques (par exemple : le théorème d'Ehrenfest, qui est l'équivalent quantique de la deuxième loi de Newton). Ceci reste vrai pour tout autre type de transformation dans le point de vue passif et constitue un avantage indéniable de ce point de vue par rapport au point de vue actif. Dans le cas de la translation dans le temps il faut toutefois garder en mémoire que le temps n'est jamais un opérateur en mécanique quantique.

Revenons à l'hamiltonien du système qui est une observable de tout premier plan en mécanique quantique. En effet, tout comme en mécanique de Hamilton, c'est le comportement de H sous l'effet d'une transformation qui permet de déterminer si le système est invariant ou non par cette transformation (de même qu'en mécanique de Lagrange c'était le comportement du lagrangien L sous l'effet d'une transformation qui permettait de déterminer si le système est invariant ou non par cette transformation). En général, l'hamiltonien transformé H' est différent de l'hamiltonien initial H et les deux sont reliés par :¹¹

$$H' = \mathcal{T}^\dagger H \mathcal{T}. \quad (2.117)$$

Si toutefois $H' = H$, c'est-à-dire si l'hamiltonien est invariant sous l'action de la transformation, alors on dit que le **système est invariant par translation**. Mathématiquement, ceci se traduit

¹¹. Ceci est valable pour des transformations qui ne dépendent pas explicitement du temps, ce que nous supposons ici.

par :

$$\boxed{H' = H \iff [H, \mathcal{T}(\vec{a})] = 0 \iff [H, \vec{P}] = 0.} \quad (2.118)$$

L'invariance de H par rapport aux translations implique en effet que H commute avec $\mathcal{T}(\vec{a})$ et donc commute avec les générateurs des translations. Cette invariance est associée à une *symétrie propre au système*. Tout comme en mécanique classique, à cette symétrie correspond une *loi de conservation* : celle du générateur de la transformation. En écrivant l'équation de Heisenberg associée à \vec{P} on a :

$$i\hbar \frac{d\vec{P}_H(t)}{dt} = [\vec{P}, H]_H(t). \quad (2.119)$$

Puisque : $[\vec{P}, H] = 0$, on en déduit que l'impulsion est conservée : $\dot{\vec{P}}_H(t) = 0$. On retrouve donc bien le fait qu'à l'invariance par translation correspond la conservation de l'impulsion. Tout comme en mécanique classique, la symétrie contraint le système quantique et conduit à des quantités conservées.

2.3.1.8 Opérateurs de translation et relations de commutation canoniques

Dans les paragraphes précédents nous avons implicitement supposé que les relations de commutations canoniques étaient satisfaites :

$$\boxed{[R_i, P_j] = i\hbar \delta_{i,j}, \quad [R_i, R_j] = [P_i, P_j] = 0.} \quad (2.120)$$

La raison est qu'au niveau de l'équation (2.96) nous avons admis que $\vec{P} = -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}}$ pour ensuite donner la forme explicite de \mathcal{T} . On peut cependant se passer de cette hypothèse ou plutôt inverser le raisonnement. C'est ce que l'on se propose de faire dans ce paragraphe. On montrera qu'en partant d'une paramétrisation de \mathcal{T} compatible avec son unitarité et des propriétés des opérateurs de translation, on peut retrouver les relations de commutation canoniques et identifier le générateur des translations dans l'espace avec l'opérateur impulsion. De l'action de \mathcal{T} sur un ket d'état on montre ensuite que : $\vec{P} = -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}}$ en représentation-q. Les arguments reposent essentiellement sur le fait que les translations commutent ainsi que l'action de \mathcal{T} sur un ket de base : $\mathcal{T}(\vec{a})|\vec{x}\rangle = |\vec{x} + \vec{a}\rangle$, voir (2.85). Voyons comment cela fonctionne.

La propriété la plus remarquable du groupe des translations est qu'il est commutatif. Cela n'a rien à voir avec la mécanique (classique ou quantique) et est vrai, comme le fait si bien remarquer Shankar, que l'on translate des patates ou des électrons. C'est une propriété universelle qui traduit la manière dont les translations se combinent. Ce qui est vrai pour les T le reste pour les \mathcal{T} . On a donc :

$$\mathcal{T}(\vec{a})\mathcal{T}(\vec{b}) = \mathcal{T}(\vec{b})\mathcal{T}(\vec{a}). \quad (2.121)$$

Définissons alors une paramétrisation de l'opérateur \mathcal{T} . On peut, par exemple, poser que l'opérateur de translation infinitésimale est donné par :

$$\mathcal{T}(\delta\vec{a}) = \mathbf{1}_{\mathcal{E}} - i\vec{K} \cdot \delta\vec{a} + \mathcal{O}(\delta a^2), \quad (2.122)$$

où \vec{K} est un certain opérateur qui reste à déterminer. Cette paramétrisation est compatible avec l'unitarité de \mathcal{T} à la condition que l'opérateur \vec{K} soit hermitique. L'opérateur \vec{K} est donc une observable. En substituant (2.122) dans (2.121) et en choisissant $\delta\vec{a}$ dans la direction x et $\delta\vec{b}$ dans la direction y , on obtient : $[K_x, K_y] = 0$. En prenant $\delta\vec{a}$ et $\delta\vec{b}$ dans d'autres directions nous sommes conduits au fait que toutes les composantes de \vec{K} commutent :

$$[K_i, K_j] = 0 \quad (\forall i, j). \quad (2.123)$$

Considérons maintenant l'opérateur position \vec{R} qui a pour kets propres les kets de base $|\vec{x}\rangle$. En s'aidant de l'équation (2.85), on a, d'une part :

$$\mathcal{T}(\vec{a})\vec{R}|\vec{x}\rangle = \vec{x}|\vec{x} + \vec{a}\rangle. \quad (2.124)$$

D'autre part :

$$\vec{R}\mathcal{T}(\vec{a})|\vec{x}\rangle = (\vec{x} + \vec{a})|\vec{x} + \vec{a}\rangle. \quad (2.125)$$

Des équations (2.124) et (2.125), on déduit que :

$$[\vec{R}, \mathcal{T}(\vec{a})] |\vec{x}\rangle = \vec{a} |\vec{x} + \vec{a}\rangle, \quad (2.126)$$

qui montre, de manière tout à fait générale, que l'opérateur de translation ne commute pas avec l'opérateur position \vec{R} . Considérons alors une translation infinitésimale de vecteur $\delta\vec{a} \rightarrow 0$. Dans ce cas :

$$[\vec{R}, \mathcal{T}(\delta\vec{a})] |\vec{x}\rangle = \delta\vec{a} |\vec{x} + \delta\vec{a}\rangle \approx \delta\vec{a} |\vec{x}\rangle, \quad (2.127)$$

au premier ordre en $\delta\vec{a}$. En utilisant la paramétrisation, (2.122), pour expliciter le commutateur, nous sommes conduits à :

$$\vec{R} \delta\vec{a} \cdot \vec{K} - \delta\vec{a} \cdot \vec{K} \vec{R} = i \delta\vec{a} \quad (\forall |\vec{x}\rangle). \quad (2.128)$$

Sous forme de composantes, et en utilisant la convention de sommation sur les indices répétés, ceci peut aussi s'écrire : $R_i \delta a_j K_j - \delta a_j K_j R_i = i \delta a_i$, soit, dans la limite $\delta a_i \rightarrow 0$:

$$[R_i, K_j] = i \delta_{i,j}, \quad (2.129)$$

où $\delta_{i,j}$ est le symbole de Kronecker. Faisons maintenant le lien entre l'opérateur \vec{K} , qui d'après (2.122) a les dimensions d'un nombre d'onde, et un opérateur qui aurait la dimension d'une impulsion. L'analyse dimensionnelle conduit à :

$$K_j = \frac{P_j}{\text{constante fondamentale ayant la dimension d'une action}}. \quad (2.130)$$

A ce point il est utile d'invoquer la dualité onde corpuscule de de Broglie. Cette dernière associe, à une particule d'impulsion p , une onde de longueur d'onde λ par la relation : $p = h/\lambda$ où h est la constante de Planck. Puisque : $\lambda = 2\pi/k$ où k est un nombre d'onde, on a : $k = p/h$. L'équation (2.130) est l'équivalent de cette relation pour des opérateurs et montre donc que la constante fondamentale n'est rien d'autre que la constante de Planck réduite. On peut donc écrire :

$$K_j = \frac{P_j}{\hbar}. \quad (2.131)$$

Ceci permet alors d'identifier l'impulsion avec le générateur des translations dans l'espace. Nous en déduisons donc que : $[R_i, P_j] = i\hbar \delta_{i,j}$ et $[P_i, P_j] = 0$. Par ailleurs, le ket de base $|\vec{x}\rangle$ est un ket propre *simultané* des observables X, Y et Z qui sont les composantes de l'opérateur position \vec{R} . On peut d'ailleurs écrire : $|\vec{x}\rangle \equiv |x, y, z\rangle$, dans le sens où X, Y et Z forment un ensemble compatible d'observables, voir (1.83). En d'autres termes :

$$[R_i, R_j] = 0 \quad (\forall i, j). \quad (2.132)$$

Ceci achève la démonstration des équations (2.120) et permet d'exprimer l'opérateur de translation en fonction de l'impulsion :

$$\mathcal{T}(\delta\vec{a}) = \mathbf{1}_{\mathcal{E}} - \frac{i}{\hbar} \vec{P} \cdot \delta\vec{a} + \mathcal{O}(\delta\vec{a}^2), \quad (2.133)$$

Si l'on agit maintenant sur un ket d'état, on obtient :

$$\mathcal{T}(\delta\vec{a}) |\psi\rangle = \int d^3x |\vec{x}\rangle \langle \vec{x} - \delta\vec{a} | \psi \rangle \approx \int d^3x |\vec{x}\rangle \left(\langle \vec{x} | - \delta\vec{a} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{x}} \langle \vec{x} | \right) |\psi\rangle \quad (2.134)$$

A l'aide de (2.133) on peut alors identifier :

$$\vec{P} |\psi\rangle = \int d^3x |\vec{x}\rangle \left(-i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{x}} \right) \langle \vec{x} | \psi \rangle. \quad (2.135)$$

En projetant cette équation sur un ket de base de l'opérateur position, il vient :

$$\langle \vec{x}' | \vec{P} |\psi\rangle = -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{x}'} \langle \vec{x}' | \psi \rangle. \quad (2.136)$$

La représentation- q apparaît plus clairement sur l'élément de matrice :

$$\langle \vec{x}' | \vec{P} | \vec{x}'' \rangle = -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{x}'} \cdot \delta(\vec{x}' - \vec{x}''), \quad (2.137)$$

et l'on retrouve donc bien la deuxième équation de (1.121) donnée sans démonstration au Chapitre 1. Notons finalement l'expression de l'élément de matrice de P entre deux kets d'état quelconques :

$$\langle \phi | \vec{P} | \psi \rangle = \int d^3x \phi^*(\vec{x}) \left(-i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{x}} \right) \psi(\vec{x}), \quad (2.138)$$

qui est bien compatible avec la prescription adoptée en mécanique ondulatoire, voir par exemple (1.124).

2.3.1.9 Exemples

Citons quelques exemples de systèmes invariants ou non par translation.

- **Particule libre :**

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m}. \quad (2.139)$$

On voit dans ce cas que H commute avec chaque composante de \vec{P} : $[H, P_i] = 0$ ($\forall i$). Le système est bien invariant par translation et chaque composante de l'impulsion est conservée.

- **Particule dans un champ électrique :**

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} - qEZ, \quad (2.140)$$

où l'on a supposé, pour simplifier, que le champ électrique est dirigé suivant z et Z est la composante suivant cet axe de l'opérateur position. On voit dans ce cas que H commute avec P_x et P_y : $[H, P_x] = [H, P_y] = 0$. Le système est donc bien invariant par translation dans le plan xOy et P_x et P_y sont conservées. Par contre : $[H, P_z] = -i\hbar qE \neq 0$. Le système n'est donc pas invariant par translation dans la direction z . La symétrie de translation suivant l'axe z a été brisée et P_z n'est pas une constante du mouvement.

- **Particule sur un réseau (groupe des translations discret) :**¹² en physique des solides il est d'usage de modéliser l'effet du réseau d'ions dans lequel se déplacent les électrons par un potentiel périodique, de période égale à la périodicité du réseau. Plaçons nous dans le cas d'une chaîne unidimensionnelle d'atomes¹³ de pas a_0 pour simplifier. Si l'on néglige l'interaction entre électrons, l'hamiltonien à un électron s'écrit :

$$H = \frac{P^2}{2m} + V(X), \quad (2.141)$$

où V est une fonction périodique de période a_0 : $V(x + a_0) = V(x)$. Le potentiel a donc brisé la symétrie continue de translation. La périodicité du potentiel permet toutefois au système de conserver une *symétrie discrète* associée aux translations d'un multiple entier de a_0 :

$$\mathcal{T}^\dagger(a) H \mathcal{T}(a) = H, \quad \text{pour } a = na_0 \text{ et } n \in \mathbb{Z}. \quad (2.142)$$

La brisure discrète de la symétrie de translation modifie profondément la physique des électrons dans les solides et ce, même dans le cas où le potentiel V perturbe très faiblement le système (la physique à $V = 0$ est totalement différente de celle à $V \neq 0$ même si $V = 0^+$). Elle est responsable de l'apparition de bandes d'énergie. Des considérations de remplissage de ces bandes permettent ni plus ni moins que de distinguer les isolants des métaux ordinaires. Cette "théorie des bandes" (ou théorie quantique des solides) a été développée par le physicien suisse Felix Bloch (1928). En son hommage, la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique porte le nom de fonction d'onde de Bloch.

12. Attention : pour une transformation discrète, la notion de générateur n'existe pas. On peut cependant toujours définir un opérateur de translation, *e.g.*, d'une longueur a finie correspondant au pas d'un réseau unidimensionnel comme dans l'exemple donné dans le texte.

13. On peut penser à un filament d'atomes de carbone aussi appelé nanotube de carbone. Ce type de système est réalisé expérimentalement même s'il n'est pas parfaitement 1D.

2.3.2 Rotations en mécanique quantique

Dans l'espace ordinaire \mathbb{R}^3 , une rotation d'axe \vec{e}_u et d'angle θ est représentée par un opérateur $R_u(\theta)$ tel que :

$$\vec{r}' = R_u(\theta) \vec{r} \quad (\text{point de vue actif}), \quad (2.143)$$

où \vec{r} et \vec{r}' sont dans le même référentiel puisque l'on a adopté le point de vue actif. L'opérateur $R_u(\theta)$ pourra aussi être noté de manière plus compacte $R_{\vec{\theta}}$ où $\vec{\theta} = \theta \vec{e}_u$. Rappelons que, dans le cas d'une rotation infinitésimale, on a :

$$\vec{r}' = R_u(\theta) \vec{r} = \vec{r} + \delta\vec{\theta} \times \vec{r} \quad (\delta\theta = \varepsilon \rightarrow 0), \quad (2.144)$$

2.3.2.1 Représentation de l'opérateur de rotation en mécanique quantique

Afin de modéliser l'action des rotations dans l'espace des états nous allons associer à un opérateur $R_u(\theta)$ agissant dans l'espace ordinaire, un opérateur $\mathcal{D}(R_u(\theta))$ agissant dans l'espace des états.¹⁴ On supposera que l'ensemble des opérateurs \mathcal{D} a les mêmes propriétés de groupe que les R . Notons que, tout comme pour les translations, la représentation \mathcal{D} est une représentation à une phase près que nous prendrons égale à zéro, par convention.

2.3.2.2 Principales propriétés de l'opérateur de rotation en mécanique quantique

Résumons rapidement la définition et les principales propriétés de l'opérateur de rotation en mécanique quantique. Ces propriétés se retrouvent par des arguments très similaires au cas des translations. On définit l'opérateur par son action sur un ket de base :

$$\boxed{\mathcal{D}(R_{\vec{\theta}})|\vec{x}\rangle \stackrel{\text{déf}}{=} |R_{\vec{\theta}}\vec{x}\rangle}, \quad (2.145)$$

Notons que, naturellement, cette définition implique que les kets $|\vec{x}\rangle$ ne sont pas des kets propres de \mathcal{D} . De cette définition, on déduit l'action de \mathcal{D} sur un ket d'état arbitraire (point de vue actif) :

$$\boxed{\psi'(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \mathcal{D}(R_{\vec{\theta}}) | \psi \rangle = \psi \left(R_{\vec{\theta}}^{-1} \vec{r} \right)}. \quad (2.146)$$

Le théorème de Wigner nous dit que cet opérateur de symétrie est unitaire :

$$\boxed{\mathcal{D}(R_{\vec{\theta}})^\dagger \mathcal{D}(R_{\vec{\theta}}) = \mathbb{1}_{\mathcal{E}} \quad (\forall \vec{e}_u, \theta)}. \quad (2.147)$$

Pour une rotation infinitésimale, l'expression de l'opérateur de rotation est donnée par :

$$\boxed{\mathcal{D}(R_u(\delta\theta)) = \mathbb{1}_{\mathcal{E}} - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{\theta} \cdot \vec{L} + \mathcal{O}(\delta\theta^2)}, \quad (2.148)$$

où \vec{L} , le **moment cinétique orbital est le générateur des rotations dans l'espace ordinaire**. Le passage d'une rotation infinitésimale à une rotation finie se fait de la même manière que pour les translations et conduit à :

$$\boxed{\mathcal{D}(R_u(\theta)) = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{\theta} \cdot \vec{L}} \quad (\vec{\theta} = \theta \vec{e}_u)}. \quad (2.149)$$

L'unitarité de \mathcal{D} est bien assurée par le fait que \vec{L} est hermitique. De même que pour les translations, une rotation peut s'interpréter de deux manières ; dans le point de vue actif, comme nous venons de le faire ; ou dans le point de vue passif, auquel cas, le ket d'état est fixé et les observables se transforment comme :

$$\boxed{\Omega' = \mathcal{D}(R_u(\theta))^\dagger \Omega \mathcal{D}(R_u(\theta))}. \quad (2.150)$$

Finalement, on dira d'un système qu'il est invariant par rotation si :

$$\boxed{H' = H \iff [H, \mathcal{D}(R_u(\theta))] = 0 \iff [H, \vec{L}] = 0}. \quad (2.151)$$

De la dernière égalité, on déduit la conservation du générateur des rotations : $\dot{\vec{L}} = 0$.

14. Le \mathcal{D} de "Drehung" qui signifie rotation en allemand.

2.3.2.3 Conséquence de la non-commutativité des rotations dans \mathbb{R}^3

Nous avons vu que les relations de commutation canoniques découlent des propriétés des translations dans l'espace ordinaire. Ces dernières forment un groupe commutatif. Au contraire, le groupe des rotations est non commutatif. Que peut-on en déduire ?

Pour le voir, considérons une rotation infinitésimale, (2.144), d'angle $\varepsilon \rightarrow 0$ et revenons à l'équation (2.17) traduisant, au deuxième ordre en ε , la non-commutativité des rotations dans \mathbb{R}^3 . Dans l'espace des états, cette équation est représentée par :

$$\mathcal{D}(R_x(\varepsilon))\mathcal{D}(R_y(\varepsilon)) - \mathcal{D}(R_y(\varepsilon))\mathcal{D}(R_x(\varepsilon)) = \mathcal{D}(R_z(\varepsilon^2)) - \mathbf{1}_\varepsilon \neq 0. \quad (2.152)$$

En utilisant alors la forme infinitésimale des opérateurs de rotation, (2.148) développée au deuxième ordre en ε , on déduit de (2.152) :

$$L_x L_y - L_y L_x = [L_x, L_y] = i\hbar L_z, \quad (2.153)$$

qui traduit le fait que les composantes du générateur des rotations ne commutent pas entre elles ! De la même manière, des relations analogues à (2.152) mettant en jeu R_y et R_z , d'une part, et R_z et R_x , d'autre part, conduisent à :

$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y. \quad (2.154)$$

Les équations (2.153) et (2.154) constituent *l'algèbre du moment cinétique*. Comme on vient de le montrer, cette algèbre n'a rien de "quantique". En particulier, elle n'a rien à voir avec la quantification du moment cinétique. La non-commutativité des composantes de \vec{L} n'est qu'une simple conséquence de la non-commutativité des rotations dans l'espace \mathbb{R}^3 et de leur représentation dans l'espace des degrés de liberté externes ; un résultat qui est purement classique. L'apparition de la constante de Planck réduite, \hbar , permet d'assurer aux équations d'avoir la bonne dimension puisque $[L_i] = [\hbar] (\forall i)$. La notation compacte suivante est souvent utilisée pour ramasser (2.153) et (2.154) dans une seule équation :

$$\boxed{[L_i, L_j] = i\hbar \sum_{k=x,y,z} \epsilon_{ijk} L_k = i\hbar \epsilon_{ijk} L_k,} \quad (2.155)$$

où dans la dernière égalité nous avons utilisé la convention de sommation sur les indices répétés (ici l'indice k) et où ϵ_{ijk} est le symbole de Levi-Civita ou tenseur totalement antisymétrique d'ordre 3 :

$$\epsilon_{xyz} = 1 \quad (\text{par convention}) \quad (2.156a)$$

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{si } (ijk) \text{ est une permutation paire de } (xyz) ; \\ -1 & \text{si } (ijk) \text{ est une permutation impaire de } (xyz) ; \\ 0 & \text{si deux indices, au moins, sont égaux.} \end{cases} \quad (2.156b)$$

Nous avons déjà démontré que le moment cinétique intrinsèque suit une algèbre similaire à celle du moment cinétique, voir les équations (1.72), que nous répétons ici pour plus de clareté :

$$[S_i, S_j] = i\hbar \sum_{k=x,y,z} \epsilon_{ijk} S_k. \quad (2.157)$$

Contrairement au moment cinétique orbital, le moment cinétique de spin a une origine purement quantique. Ce moment cinétique n'a donc rien à voir avec les rotations dans l'espace \mathbb{R}^3 et leur représentation dans l'espace des états associé aux degrés de liberté externes. On peut toutefois considérer le spin comme le générateur des rotations dans un espace abstrait qui est celui des degrés de liberté internes. L'algèbre (2.157) traduit donc le fait que, dans l'espace des spins, les rotations ne commutent pas.

2.3.3 Exemples

Citons quelques exemples de systèmes invariants ou non par rotation.

- **Atome d'hydrogène :**

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2\mu} - \frac{e'^2}{\|\vec{R}\|}. \quad (2.158)$$

Ce hamiltonien ne dépend que de la norme de \vec{P} et de la norme de \vec{R} . Il est donc à symétrie sphérique. Ceci se confirme par un calcul explicite qui montre que : $[H, L_x] = [H, L_y] = [H, L_z] = 0$. Le système est bien invariant par rotation et chaque composante du moment cinétique est conservée.

- **Spin dans un champ magnétique :** revenons à l'expérience de Stern et Gerlach. Pour un champ magnétique dirigé suivant l'axe z , l'hamiltonien est donné par :

$$H = -\gamma_e \vec{S} \cdot \vec{B} = \omega_L S_z, \quad (2.159)$$

où $\omega_L = -\gamma_e B$ est la fréquence de Larmor. On voit donc que : $[H, S_z] = 0$, qui est une conséquence de la symétrie cylindrique autour de l'axe du champ magnétique. L'opérateur S_z est donc une constante du mouvement. Un atome dans l'état $|S_z; +\rangle$ le restera donc tant que le système ne sera pas perturbé (par exemple, par le passage au travers d'un deuxième appareil de SG orienté suivant x). Par contre : $[H, S_x] = i\hbar\omega_L S_y \neq 0$ et $[H, S_y] = -i\hbar\omega_L S_x \neq 0$, ce qui traduit la perte de la symétrie sphérique et le fait que S_x et S_y ne sont pas des constantes du mouvement.

2.3.4 Opérateurs scalaires et vectoriels en mécanique quantique

Dans le cas classique on distingue (grossièrement) deux types de grandeurs physiques qui diffèrent par leur comportement vis-à-vis des rotations :

- les scalaires qui sont invariants par rotation,
- les vecteurs qui se transforment comme : $V_i \rightarrow V'_i = \sum_j R_{ij} V_j$.

Nous pouvons étendre cette classification aux opérateurs de la mécanique quantique. Pour cela, on va suivre la même stratégie que dans le cas des translations ; on demandera, qu'en mécanique quantique, les opérateurs concernés se transforment, *en moyenne*, comme leur équivalent classique.

Les **opérateurs scalaires** sont les opérateurs qui sont invariants par rotation. En moyenne, ceci se traduit par :

$$\langle S \rangle' = \langle S \rangle \implies \langle \psi' | S | \psi' \rangle = \langle \psi | S | \psi \rangle, \quad \text{où } |\psi'\rangle = \mathcal{D}(R_u(\theta))|\psi\rangle. \quad (2.160)$$

L'égalité devant être valable $\forall |\psi\rangle$, on en déduit l'identité opératorielle suivante :

$$S = \mathcal{D}(R_u(\theta))^\dagger S \mathcal{D}(R_u(\theta)) \quad (\forall |\psi\rangle), \quad (2.161)$$

qui traduit l'invariance de S par rapport aux rotations. Cette identité implique que S commute avec $\mathcal{D}(R_u(\theta))$ et donc avec chaque composante du générateur des rotations. On définit donc un opérateur scalaire par :

$$\boxed{[L_i, S] = 0 \quad (\forall i) \quad (S \text{ est un opérateur scalaire).} \quad (2.162)$$

Plus intéressant est le cas des **opérateurs vectoriels**. On dit d'un opérateur, disons \vec{V} , qu'il est vectoriel si ses composantes se transforment, *en moyenne*, comme les composantes d'un vecteur ordinaire de \mathbb{R}^3 :

$$\langle V_i \rangle \rightarrow \langle V_i \rangle' = \sum_j R_{ij} \langle V_j \rangle \implies \langle \psi' | V_i | \psi' \rangle = \sum_j R_{ij} \langle \psi | V_j | \psi \rangle, \quad \text{où } |\psi'\rangle = \mathcal{D}(R_u(\theta))|\psi\rangle. \quad (2.163)$$

L'égalité devant être valable $\forall |\psi\rangle$, on en déduit l'identité opératorielle suivante :

$$\mathcal{D}(R_u(\theta))^\dagger V_i \mathcal{D}(R_u(\theta)) = \sum_j R_{ij} V_j \quad (\forall |\psi\rangle). \quad (2.164)$$

Dans le membre de gauche, on reconnaît la transformation de rotation dans le point de vue passif. Dans le cas d'une rotation infinitésimale, d'angle $\varepsilon \rightarrow 0$ et par rapport à l'axe \hat{z} , le membre de gauche s'écrit :

$$\mathcal{D}(R_z(\varepsilon))^\dagger V_i \mathcal{D}(R_z(\varepsilon)) = V_i + \frac{i}{\hbar} \varepsilon [L_z, V_i] + \mathcal{O}(\varepsilon^2), \quad (2.165)$$

où l'on a utilisé la forme infinitésimale des opérateurs de rotation, (2.148). De même, au premier ordre en ε , le membre de droite s'écrit :

$$\sum_j R_{ij} V_j = V_i + \varepsilon \hat{z} \times \vec{V}|_i, \quad (2.166)$$

où $\hat{z} \times \vec{V}|_i$ est la composante i du produit vectoriel. En égalisant (2.165) et (2.166) composante par composante, on obtient alors :

$$\begin{aligned} V_x + \frac{i}{\hbar} \varepsilon [L_z, V_x] = V_x - \varepsilon V_y &\implies [L_z, V_x] = i\hbar V_y, \\ V_y + \frac{i}{\hbar} \varepsilon [L_z, V_y] = \varepsilon V_x + V_y &\implies [L_z, V_y] = -i\hbar V_x, \\ V_z + \frac{i}{\hbar} \varepsilon [L_z, V_z] = V_z &\implies [L_z, V_z] = 0. \end{aligned}$$

Ces considérations peuvent se généraliser à une rotation d'axe quelconque. Elles montrent que, tout comme dans le cas d'un opérateur scalaire, on peut définir un opérateur vectoriel au moyen de ses relations de commutation avec les composantes du moment cinétique orbital :

$$\boxed{[L_i, V_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} V_k \quad (\forall i, j) \quad (\vec{V} \text{ est un opérateur vectoriel)}. \quad (2.168)}$$

Exemples :

- \vec{L} est lui-même un opérateur vectoriel,
- les opérateurs \vec{R} et \vec{P} sont des opérateurs vectoriels,
- le produit scalaire de deux opérateurs vectoriels est un opérateur scalaire : $[L_i, \vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2] = 0$ ($\forall i$).
- dans l'espace des degrés de liberté internes \vec{S} est un opérateur vectoriel.

Mise en garde : en général l'hamiltonien d'un système est un opérateur scalaire (particule libre, oscillateur harmonique, atome d'hydrogène, ...). Il faut toutefois prendre garde aux cas où le système est couplé à un champ extérieur. C'est le cas d'un atome d'argent soumis à un champ magnétique : $H = -\gamma_e \vec{S} \cdot \vec{B}$. Bien que \vec{S} se comporte comme un opérateur vectoriel dans l'espace des degrés de liberté internes, le produit scalaire $\vec{S} \cdot \vec{B}$ n'est pas un opérateur scalaire au sens de (2.162) puisque $[H, S_i] \neq 0$. De même, ce n'est pas un opérateur vectoriel, au sens de (2.168) puisque H n'a pas de composante. La raison est que le champ magnétique est un champ externe semi-classique. Il ne fait pas partie du système quantifié. Le produit scalaire $\vec{S} \cdot \vec{B}$ est mixte puisqu'il fait intervenir un opérateur vectoriel et un vecteur ordinaire.

2.3.5 Bilan du cours

- Un opérateur de translation, rotation... agissant sur une variable classique est représenté, en mécanique quantique, par un opérateur de translation, rotation... agissant dans l'espace des états. Les opérateurs, classiques et quantiques, ont les mêmes propriétés de groupe. En mécanique quantique, la représentation est définie à une phase près.
- En mécanique quantique, le principe de relativité de Galilée implique l'égalité en module du produit scalaire. Ceci impose une contrainte aux opérateurs modélisant une transformation en mécanique quantique : ils doivent être unitaires ou anti-unitaires. De tels opérateurs sont parfois qualifiés d'opérateurs de symétrie (mais cela n'a rien à voir avec la symétrie propre au système).
- Les opérateurs de symétrie les plus courants sont des opérateurs unitaires. C'est le cas des opérateurs de translations et rotation.

- En mécanique quantique, il existe aussi deux points de vue : actif et passif. Ces points de vue sont strictement équivalents. Dans le point de vue actif, l'opérateur de symétrie agit sur le ket d'état et les observables ne sont pas affectées. Dans le point de vue passif, au contraire, les observables se transforment et le ket d'état reste inchangé.
- En mécanique quantique, les opérateurs se transforment en moyenne comme les variables classiques correspondantes. A partir d'une transformation classique, il faut savoir écrire la transformation correspondante en mécanique quantique et la présenter dans le point de vue actif ou passif.
- A un opérateur de symétrie (translation, rotation) est associé un générateur (impulsion, moment cinétique). Il s'agit du générateur de la transformation représentée par l'opérateur de symétrie.
- Pour une transformation infinitésimale donnée, il faut savoir déterminer la forme explicite de l'opérateur de symétrie et mettre en évidence le générateur. De même, il faut savoir passer de la forme infinitésimale à la forme finie.
- Un système est invariant sous l'action d'un opérateur de symétrie lorsque son hamiltonien commute avec cet opérateur ou son générateur. A l'invariance (symétrie propre au système) est associée une loi de conservation (le générateur est une constante du mouvement). Il faut savoir mettre en évidence les symétries et déterminer les constantes du mouvement associées en mécanique quantique. Pour le faire, le point de vue de Heisenberg est particulièrement bien adapté.
- L'algèbre du moment cinétique découle de la non-commutativité des rotations dans l'espace des degrés de liberté externes. De même, on peut comprendre les relations de commutation canoniques comme une conséquence des propriétés des translations dans l'espace des degrés de liberté externes (en particulier, leur commutativité).
- On distingue deux types d'opérateurs qui se transforment différemment sous l'effet d'une rotation : les opérateurs scalaires et vectoriels. Ces opérateurs sont définis au moyen de leurs relations de commutation avec le moment cinétique.

2.3.6 Références

- C. Aslangul, Tome 2, Chapitre 17.
- A. Messiah, Tome 2, Chapitre 15.
- J. J. Sakurai, Chapitre 1 (pour le lien entre relations de commutation canoniques et translations) et Chapitre 3 (pour le lien entre l'algèbre du moment cinétique et les rotations).
- R. Shankar Shankar [7] (voir le chapitre 11 pour un exposé sur la symétrie et les lois de conservation en mécanique quantique - en particulier, voir le début de ce chapitre pour un exposé, similaire à celui présenté dans ce cours, des points de vue, actif et passif, en mécanique quantique).

2.3.7 Exercices

1. Quels sont les kets propres et les valeurs propres associées de l'opérateur de translation $\mathcal{T}(\vec{a})$. Les valeurs propres sont-elles réelles ? Expliquer pourquoi ?
2. Retrouver l'équation (2.105).
3. Reproduire les calcul menant à (2.111).
4. Suite à (2.112), montrer que : $\langle \vec{R}' \rangle = \langle \vec{R} \rangle + 2\vec{a}$.
5. A l'aide de l'équation (2.152) retrouver la relation de commutation (2.153).
6. Reproduire les calculs qui mènent à (2.168).

2.4 Transformation de jauge et invariance de jauge

2.4.1 Introduction

En mécanique classique, il est connu que l'énergie potentielle est définie à une constante additive près. Si l'on considère la transformation suivante :

$$V(\vec{r}) \rightarrow V'(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V_0, \quad (2.169)$$

où V_0 est une constante, les équations du mouvement (équations de Newton) restent inchangées. La raison est que la force (supposée conservative) ne dépend que du gradient de V : $\vec{F} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}} V(\vec{r})$. L'origine, ou le zéro, de l'énergie potentielle n'affecte donc pas la dynamique du système classique. La transformation (2.169) est l'exemple le plus simple d'une classe de transformations appelées les *transformations de jauge*. L'invariance des équations du mouvement sous la transformation (2.169) est l'exemple le plus simple de *l'invariance de jauge*.

Les transformations de jauge sont des transformations continues comme les rotations et les translations. Contrairement à ces dernières, elles ne sont toutefois pas liées aux propriétés d'uniformité et d'isotropie de l'espace. Elles apparaissent naturellement lors de l'étude de la dynamique d'une particule chargée, disons de charge q ($q = e < 0$ si la particule considérée est un électron), soumise à un champ électromagnétique (EM) : champ électrique \vec{E} et champ magnétique \vec{B} . La loi de conservation associée à l'invariance de jauge est celle de la *charge électrique*.

L'objectif de cette section est, après une présentation des transformations générales de jauge en mécanique classique, d'introduire les transformations de jauge en mécanique quantique. En particulier, on construira l'opérateur unitaire représentant une transformation de jauge dans l'espace des états. On montrera ensuite que l'équation de Schrödinger est invariante par transformation de jauge.

2.4.2 L'invariance de jauge en mécanique classique

En mécanique classique, la dynamique d'une particule soumise à un champ EM est gouvernée par l'équation de Newton :

$$m\vec{a} = \vec{F}_L, \quad \text{où} \quad \vec{F}_L = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}), \quad (2.170)$$

où \vec{F}_L est la force de Lorentz. Les champs \vec{E} et \vec{B} , dont on ignore les sources, sont eux-mêmes gouvernés par les équations de Maxwell (dans le vide) :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0, \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (2.171a)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad \vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (2.171b)$$

où $\vec{E} \equiv \vec{E}(\vec{r}, t)$ et $\vec{B} \equiv \vec{B}(\vec{r}, t)$. Pour passer au formalisme de la mécanique analytique, il est commode d'exprimer ces champs en fonction d'un potentiel scalaire : $U \equiv U(\vec{r}, t)$, et d'un potentiel vecteur $\vec{A} \equiv \vec{A}(\vec{r}, t)$, au moyen des équations :

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}} U - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad \vec{B} = \vec{\nabla}_{\vec{r}} \times \vec{A}. \quad (2.172)$$

Les champs \vec{E} et \vec{B} sont les champs physiques qui entrent dans les équations du mouvement. Par contre, les potentiels ne sont pas fixés. Ainsi, le choix du zéro de U n'affecte pas le champ \vec{E} . De manière plus générale, toutes les transformations *locales* du type :

$$\boxed{U(\vec{r}, t) \rightarrow U'(\vec{r}, t) = U(\vec{r}, t) - \frac{\partial \phi(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad \vec{A}(\vec{r}, t) \rightarrow \vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}_{\vec{r}} \phi(\vec{r}, t),} \quad (2.173)$$

laissent les champs électriques et magnétiques invariants. Les équations de Maxwell aussi bien que l'équation du mouvement d'une particule en interaction avec le champ EM sont, du même coup,

également invariantes. Les transformations (2.173) sont appelées des **transformations de jauge**. Ces transformations sont locales puisqu'elles dépendent d'une certaine fonction $\phi \equiv \phi(\vec{r}, t)$ qui peut varier dans l'espace (et dans le temps). **L'invariance de jauge** traduit le fait que, sous l'effet d'une transformation de jauge, les équations du mouvement ne dépendent pas de cette fonction ϕ (il n'y a pas de *force* associée à ϕ). On peut enfin définir un **choix de jauge** qui correspond au choix d'une fonction ϕ , c'est-à-dire d'un couple (U, \vec{A}) . Ce choix est généralement dicté par des commodités de calcul. Mentionnons deux choix assez courants :

- la jauge de Coulomb :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0. \quad (2.174)$$

Elle est très utilisée en physique atomique, moléculaire et des solides.

- la jauge de Lorentz :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial U}{\partial t} = 0. \quad (2.175)$$

Elle est très utilisée en électrodynamique.

Passons alors au formalisme de la mécanique de Lagrange. Dans ce formalisme, le lagrangien d'une particule de masse m et de charge q en interaction avec un champ EM est donné par :

$$L = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 - qU(\vec{r}, t) + q\vec{A}(\vec{r}, t) \cdot \vec{v}. \quad (2.176)$$

On peut montrer que ce lagrangien conduit aux bonnes équations du mouvement.

Preuve :

$$\frac{\partial L}{\partial r_\alpha} = -q \frac{\partial U}{\partial r_\alpha} + q \frac{\partial A_\beta}{\partial r_\alpha} v_\beta, \quad (2.177)$$

$$\frac{\partial L}{\partial v_\alpha} = m v_\alpha + q A_\alpha, \quad (2.178)$$

où, dans la première équation, nous avons adopté la convention de sommation sur les indices répétés. En prenant la dérivée *totale* en temps de la dernière équation, on obtient :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial v_\alpha} = \frac{d}{dt} (m v_\alpha(t) + q A_\alpha(\vec{r}, t)) = m \dot{v}_\alpha + q \frac{\partial A_\alpha}{\partial r_\beta} v_\beta + q \frac{\partial A_\alpha}{\partial t}. \quad (2.179)$$

Les équations de Lagrange conduisent alors à :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial v_\alpha} = \frac{\partial L}{\partial r_\alpha} \implies m \dot{v}_\alpha = q \left(\underbrace{-\frac{\partial U}{\partial r_\alpha} - \frac{\partial A_\alpha}{\partial t}}_{E_\alpha} \right) + q \left(\underbrace{\frac{\partial A_\beta}{\partial r_\alpha} v_\beta - \frac{\partial A_\alpha}{\partial r_\beta} v_\beta}_{\vec{v} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A})|_\alpha = \vec{v} \times \vec{B}|_\alpha} \right), \quad (2.180)$$

où, dans l'égalité de droite, on reconnaît la composante α du champ électrique appliqué ainsi que du produit vectoriel $\vec{v} \times \vec{B}$. On retrouve donc bien (2.170).

On peut alors définir l'invariance de jauge en mécanique de Lagrange de la manière suivante :

Invariance de jauge (mécanique de Lagrange) : c'est l'invariance du lagrangien L du système, à une différentielle totale en temps près, sous l'effet de la transformation (2.173).

Preuve : écrivons le lagrangien transformé :

$$L' = \frac{1}{2} m \vec{v}'^2 - qU'(\vec{r}', t) + q\vec{A}'(\vec{r}', t) \cdot \vec{v}', \quad (2.181)$$

où la transformation n'a porté que sur les champs U et \vec{A} . En particulier, la position \vec{r}' et la vitesse $\vec{v}' = \dot{\vec{r}}'$ sont, par définition de la transformation, invariantes de jauge :

$$\vec{r}' \rightarrow \vec{r}' = \vec{r}, \quad \vec{v}' \rightarrow \vec{v}' = \vec{v}. \quad (2.182)$$

En exprimant les champs transformés au moyen de ϕ à l'aide des équations (2.173), on obtient alors :

$$L' = L + q \left(\frac{\partial \phi(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla}_{\vec{r}} \phi(\vec{r}, t) \cdot \vec{v} \right). \quad (2.183)$$

Dans le terme entre parenthèses, on reconnaît alors la dérivée totale en temps de ϕ , puisque :

$$\frac{d\phi(\vec{r}, t)}{dt} = \frac{\partial\phi(\vec{r}, t)}{\partial t} + \frac{\partial\phi(\vec{r}, t)}{\partial\vec{r}} \cdot \frac{\partial\vec{r}}{\partial t} = \frac{\partial\phi(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla}_{\vec{r}}\phi(\vec{r}, t) \cdot \vec{v}. \quad (2.184)$$

Ceci confirme donc bien que deux lagrangiens transformés l'un de l'autre par une transformation de jauge sont égaux à une différentielle totale en temps près :

$$L' = L + q \frac{d\phi(\vec{r}, t)}{dt}, \quad (2.185)$$

où la fonction n'est autre que $q\phi(\vec{r}, t)$. Le lagrangien n'est donc, en lui-même, pas invariant de jauge mais les équations du mouvement obtenues à partir de L ou L' sont identiques. On retrouve donc bien le résultat de la mécanique de Newton.

Il existe une grandeur importante qui n'est pas invariante de jauge. C'est le **moment conjugué**, \vec{p} . Au moyen de (2.176) on a en effet :

$$\vec{p} = \frac{\partial L}{\partial \vec{v}} = m\vec{v} + q\vec{A}, \quad (2.186)$$

où $m\vec{v}$ est la **quantité de mouvement**. Sous l'effet d'une transformation de jauge, on a :

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p}' = m\vec{v} + q\vec{A}' = m\vec{v} + q\vec{A} + \vec{\nabla}_{\vec{r}}\phi(\vec{r}, t), \quad (2.187)$$

qui est bien différente de \vec{p} . La quantité de mouvement est, par contre, invariante de jauge ce qui se traduit par le fait que :

$$\vec{p} - q\vec{A} \rightarrow \vec{p}' - q\vec{A}' = \vec{p} - q\vec{A}. \quad (2.188)$$

On peut donc résumer les transformations de jauge agissant sur les champs et leur effet sur les variables dynamiques décrivant le système classique par les équations suivantes :

$$U(\vec{r}, t) \rightarrow U'(\vec{r}, t) = U(\vec{r}, t) - \frac{\partial\phi(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.189a)$$

$$\vec{A}(\vec{r}, t) \rightarrow \vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}\phi(\vec{r}, t), \quad (2.189b)$$

(classique)

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \vec{r}, \quad (2.189c)$$

$$\vec{p} - q\vec{A} \rightarrow \vec{p}' - q\vec{A}' = \vec{p} - q\vec{A}. \quad (2.189d)$$

Pour terminer, le passage à la mécanique de Hamilton se fait de manière usuelle au moyen d'une transformation de Legendre : $H = \vec{p} \cdot \vec{v} - L$, où l'on doit utiliser l'équation (2.186) pour exprimer \vec{v} en fonction de \vec{p} . Ceci conduit à :

$$H = \frac{(\vec{p} - q\vec{A}(\vec{r}, t))^2}{2m} + qU(\vec{r}, t) \quad (\text{classique}), \quad (2.190)$$

où H dépend éventuellement du temps via les potentiels. Notons qu'en partant du hamiltonien d'une particule libre, on peut inclure l'électromagnétisme en ajoutant un potentiel scalaire et la substitution : $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - q\vec{A}$. Cette substitution porte le nom de **prescription du couplage minimal** ou **substitution de Peierls**. On peut montrer que les équations de Hamilton conduisent bien à l'équation du mouvement (2.170).

2.4.3 L'invariance de jauge en mécanique quantique

Le formalisme hamiltonien permet un passage quasi-immédiat à la mécanique quantique. Pour cela, on élève les variables dynamique \vec{r} et \vec{p} au rang d'opérateurs, \vec{R} et \vec{P} , respectivement, agissant dans l'espace des états. Les potentiels vont alors, *a priori*, aussi dépendre de l'opérateur \vec{R} . C'est le cas en particulier du potentiel vecteur $\vec{A} \equiv \vec{A}(\vec{R}, t)$ qui apparaît dans le carré de : $\vec{P} - q\vec{A}(\vec{R})$. Puisque \vec{P} et \vec{R} ne commutent pas, \vec{P} et $\vec{A}(\vec{R})$ ne commutent pas non plus, en général. L'hermiticité

de l'hamiltonien n'est donc pas garantie. Une solution à ce problème est de développer le carré et **symétriser** le terme contenant le produit scalaire $\vec{P} \cdot \vec{A}$. En mécanique quantique, l'hamiltonien s'écrit donc :

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} - \frac{q}{2m} \left(\vec{P} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{P} \right) + \frac{q^2}{2m} \vec{A}^2 + qU \quad (\text{quantique}). \quad (2.191)$$

Ainsi symétrisé, l'opérateur H est clairement hermitique. A ce point, il est intéressant d'écrire l'analogie quantique de la loi de Newton. Après calcul, on obtient :

$$\frac{d^2 \vec{R}_H(t)}{dt^2} = q \left(\vec{E} + \frac{1}{2} (\vec{V} \times \vec{B} - \vec{B} \times \vec{V}) \right)_H(t). \quad (2.192)$$

L'antisymétrisation du dernier terme découle de la symétrisation de H et assure l'hermiticité de l'opérateur force.

Voyons maintenant quel est l'équivalent quantique des équations (2.189). Le champ électromagnétique n'est pas quantifié. Il est supposé être externe au système physique étudié. Ces champs, et les potentiels dont ils dérivent, se transforment donc, en mécanique quantique, comme leur équivalent classique. Le système physique est, quant à lui, modélisé par un ket d'état, $|\psi\rangle$, en mécanique quantique. L'analogie quantique de la transformation des variables dynamiques \vec{r} et \vec{p} (qui décrivent le système classique) porte sur ce ket d'état. On peut donc introduire un opérateur : $\mathcal{G} \equiv \mathcal{G}(\vec{R}, \vec{P}, t)$, qui représente la transformation de jauge dans l'espace des états. A priori, cet opérateur peut dépendre de \vec{R} , \vec{P} et t . Par ailleurs, les opérateurs doivent se transformer en moyenne comme leur équivalent classique. L'équivalent des équations (2.189) est donc donné par :¹⁵

$$U \rightarrow U' = U - \frac{\partial \phi}{\partial t}, \quad (2.193a)$$

$$\vec{A} \rightarrow \vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla} \phi, \quad (2.193b)$$

$$|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle = \mathcal{G}|\psi\rangle, \quad (2.193c)$$

(quantique)

$$\langle \vec{R} \rangle \rightarrow \langle \vec{R}' \rangle = \langle \vec{R} \rangle, \quad (2.193d)$$

$$\langle \vec{P} - q\vec{A} \rangle \rightarrow \langle \vec{P} - q\vec{A}' \rangle = \langle \vec{P} - q\vec{A} \rangle. \quad (2.193e)$$

A l'aide de ces équations, nous sommes en mesure de trouver l'opérateur \mathcal{G} . Cet opérateur doit tout d'abord être unitaire pour que les prévisions physiques soient conservées :

$$\mathcal{G}^\dagger \mathcal{G} = \mathbb{1}_\mathcal{E}. \quad (2.194)$$

En passant au "point de vue passif", voir la section précédente, on déduit des moyennes transformées les deux identités opératoriennes suivantes :

$$\mathcal{G}^\dagger \vec{R} \mathcal{G} = \vec{R}, \quad \mathcal{G}^\dagger \left(\vec{P} - q\vec{A}' \right) \mathcal{G} = \vec{P} - q\vec{A}. \quad (2.195)$$

De l'identité de gauche, on voit que \mathcal{G} doit commuter avec \vec{R} . On en déduit que cet opérateur ne dépend pas de \vec{P} . Puisque \vec{A} ne dépend que de \vec{R} , on a, par la même occasion : $\mathcal{G}^\dagger \vec{A}' \mathcal{G} = \vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla} \phi$. L'identité de droite devient alors :

$$\mathcal{G}^\dagger(\vec{R}) \vec{P} \mathcal{G}(\vec{R}) = \vec{P} + q\vec{\nabla} \phi(\vec{R}, t). \quad (2.196)$$

15. Notons que si l'on avait quantifié le champ EM, on pourrait définir une fonction d'onde totale : $|\psi\rangle = |EM\rangle \otimes |M\rangle$, où $|EM\rangle$ est la fonction d'onde des photons et $|M\rangle$ la fonction d'onde de la particule chargée. Le champ EM fait alors partie du système. L'équivalent de l'équation (2.193e) serait alors donné par : $\langle \vec{P} - q\vec{A} \rangle \rightarrow \langle \vec{P} - q\vec{A}' \rangle = \langle \vec{P} - q\vec{A} \rangle$ où \vec{A} est maintenant un opérateur (non transformé) et la transformation a porté sur le système (champ \otimes particule) : $|\psi\rangle' = |EM\rangle' \otimes |M\rangle'$.

De cette dernière égalité on déduit alors la forme de \mathcal{G} :

$$\boxed{\mathcal{G}(\vec{R}, t) = e^{\frac{i}{\hbar} q\phi(\vec{R}, t)}}. \quad (2.197)$$

En représentation- q , la fonction d'onde transformée est donnée par :

$$\boxed{\psi'(\vec{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar} q\phi(\vec{r}, t)} \psi(\vec{r}, t)}. \quad (2.198)$$

Le choix de la notation ϕ paraît maintenant plus clair puisque l'on voit que l'effet de la transformation de jauge est d'associer une phase *locale* à la fonction d'onde transformée. Avec une telle fonction d'onde, les prévisions physiques sont bien invariantes de jauge en mécanique quantique. En effet, l'équation de Schrödinger non transformée est donnée par :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[\frac{\vec{P}^2}{2m} - \frac{q}{2m} (\vec{P} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{P}) + \frac{q^2}{2m} \vec{A}^2 + qU \right] \psi(\vec{r}, t). \quad (2.199)$$

Après transformation des champs *et* de la fonction d'onde, on trouve :

$$i\hbar \frac{\partial \psi'(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[\frac{\vec{P}^2}{2m} - \frac{q}{2m} (\vec{P} \cdot \vec{A}' + \vec{A}' \cdot \vec{P}) + \frac{q^2}{2m} \vec{A}'^2 + qU' \right] \psi'(\vec{r}, t), \quad (2.200)$$

qui est bien de la même forme que l'équation de départ.

En mécanique quantique comme en mécanique classique la physique est invariante de jauge (le choix du zéro absolu pour l'énergie potentielle n'a pas plus d'importance en mécanique quantique qu'en mécanique classique). La différence principale entre le cas classique et le cas quantique est que, en mécanique quantique, il existe des dispositifs expérimentaux qui permettent de mettre en évidence la phase locale ϕ . Ceci est contre intuitif puisque ϕ n'entre pas dans les équations du mouvement ; comme nous l'avons mentionné plus haut dans le cas classique, aucune *force* n'est associée à cette phase. Ceci est toujours vrai dans le cas quantique mais un effet observable (purent quantique) existe toutefois et porte le nom d'Aharonov et Bohm ; il est mis en évidence dans certaines expériences d'interférences quantiques. Pour des questions de temps nous ne le discuterons pas davantage (voir certaines références à la fin de cette section).

2.4.4 Bilan du cours

- Les transformations de jauge sont des transformations locales du type (2.173). Le cas le plus simple d'une transformation de jauge est le changement du zéro de l'énergie potentielle. On rencontre ce type de transformation lors de l'étude de la dynamique (classique ou quantique) d'une particule soumise à un champ électromagnétique.
- Il faut savoir écrire le lagrangien et l'hamiltonien classique d'une particule en interaction avec un champ électromagnétique. Il faut savoir retrouver les équations du mouvement à partir du lagrangien ou du hamiltonien.
- Il faut savoir écrire l'hamiltonien quantique (correctement symétrisé) d'une particule en interaction avec un champ électromagnétique.
- En mécanique classique comme en mécanique quantique la physique est invariante de jauge, c'est-à-dire invariante sous l'action d'une transformation de jauge. En mécanique quantique, ceci se traduit par le fait que l'équation de Schrödinger garde la même forme lors d'une transformation de jauge.
- La fonction d'onde transformée de jauge est, à une phase locale près, égale à la fonction non transformée (2.198).
- En pratique, les calculs sont menés pour un choix de jauge donné (jauge de Coulomb par exemple).

2.4.5 Références

- C. Aslangul, Tome 2, Chapitre 17.
- C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, Tome 1, Chapitre 3, complément H_{III}.
- J. J. Sakurai, Chapitre 2 (section 2.6 - voir en particulier le début de cette section pour une illustration simple de l'effet Aharonov-Bohm).

2.4.6 Exercices

- A partir du hamiltonien classique d'une particule dans un champ électromagnétique, montrer que les équations de Hamilton conduisent bien à l'équation du mouvement (2.170).
- A partir de l'opérateur hamiltonien, (2.191), montrer que l'analogie quantique de l'équation du mouvement classique est donné par (2.192).
- Démontrer l'équation (2.197).
- Montrer qu'en mécanique quantique on a : $[\vec{P}, \vec{A}] = 0$ dans la jauge de Coulomb ($\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$).

2.5 Symétrie discrète : la parité

La parité est le premier exemple de transformation discrète (nous verrons par la suite un deuxième exemple avec le renversement du temps). Contrairement aux transformations continues, les transformations discrètes ne sont pas connectées à l'identité. La notion de générateur n'existe donc pas pour les transformations discrètes (comme nous l'avons vu dans le cas des transformations continues, les générateurs nous renseignent sur les transformations infinitésimales au voisinage de l'identité).

2.5.1 La parité en mécanique classique

En mécanique classique, la transformation de réflexion (ou de parité) est définie par la transformation suivante :

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = -\vec{r}. \quad (2.201)$$

On la rencontre souvent en analyse réelle. Ainsi, une fonction de la variable x qui est telle que : $f(-x) = f(x)$, est dite paire. Au contraire, une fonction telle que : $f(-x) = -f(x)$ est dite impaire. Il existe enfin des fonctions dont la parité n'est pas déterminée (elles ne sont ni paires, ni impaires). Par abus de langage, nous parlerons de parité pour désigner à la fois la propriété qu'ont certaines fonctions sous l'action de la transformation de réflexion mais aussi la transformation elle-même. Notons qu'à la transformation (2.201) on peut associer une matrice orthogonale de déterminant égal à -1 :

$$R_{\text{réfl}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.202)$$

Dans le point de vue passif, la transformation de parité change un repère direct en un repère indirect.

Par ailleurs, si les notions de scalaire et de vecteur sont définies du point de vue du comportement de ces quantités sous l'effet d'une transformation de rotation, la transformation de parité permet d'affiner cette classification en définissant les scalaires et les pseudo-scalaires, de même que les vecteurs et les pseudo-vecteurs. On définit un vecteur comme une quantité impaire sous l'action de la parité. C'est le cas de \vec{r} ci-dessus. C'est aussi le cas de l'impulsion :

$$\vec{p} = m\dot{\vec{r}} \rightarrow \vec{p}' = -\vec{p} \quad (\text{vecteur}). \quad (2.203)$$

Par contre, un pseudo-vecteur est pair sous l'action de la parité. C'est le cas du moment cinétique orbital :

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \rightarrow \vec{L}' = +\vec{L} \quad (\text{pseudo-vecteur}). \quad (2.204)$$

De même, un scalaire est pair sous l'action de la parité :

$$s = \vec{r} \cdot \vec{p} \rightarrow s' = +s \quad (\text{scalaire}). \quad (2.205)$$

Au contraire, un pseudo-scalaire est impair sous l'action de la parité :

$$s_p = \vec{L} \cdot \vec{p} \rightarrow s'_p = -s_p \quad (\text{pseudo-scalaire}). \quad (2.206)$$

2.5.2 La parité en mécanique quantique

En mécanique quantique, on peut définir un opérateur de parité que l'on notera : Π . Pour un ket d'état arbitraire $|\psi\rangle$, le ket transformé est donné par :

$$|\psi'\rangle = \Pi|\psi\rangle. \quad (2.207)$$

La conservation de la probabilité impose à Π d'être unitaire :

$$\Pi^\dagger \Pi = \mathbf{1}_{\mathcal{E}}. \quad (2.208)$$

L'action de Π sur les opérateurs est déterminée par le fait qu'en moyenne un opérateur se transforme comme son équivalent classique. En particulier, pour l'opérateur position, ceci conduit à :

$$\langle \vec{R} \rangle \rightarrow \langle \vec{R}' \rangle = \langle \psi' | \vec{R} | \psi' \rangle = -\langle \psi | \vec{R} | \psi \rangle = -\langle \vec{R} \rangle. \quad (2.209)$$

On en déduit donc l'identité opératorielle :

$$\Pi^\dagger \vec{R} \Pi = -\vec{R} \quad \Longrightarrow \quad \{ \vec{R}, \Pi \} = \vec{R} \Pi + \Pi \vec{R} = 0, \quad (2.210)$$

donc Π et \vec{R} anti-commutent. L'action de Π sur un ket de base est donnée par :

$$\Pi | \vec{x} \rangle = | -\vec{x} \rangle, \quad (2.211)$$

où, par convention, la phase globale a été prise égale à zéro. Notons que ceci implique que : $\Pi^2 | \vec{x} \rangle = | \vec{x} \rangle$, donc : $\Pi^2 = \mathbf{1}$. Les valeurs propres de Π doivent donc être réelles ce qui implique que Π est hermitique. Par ailleurs, Π étant unitaire ses valeurs propres doivent avoir pour module 1. On en déduit donc que les valeurs propres de Π ne peuvent être que ± 1 .

À ce point, examinons l'action de Π sur la fonction d'onde en représentation $-q$. La fonction d'onde transformée est donnée par :

$$\psi'(\vec{r}) = \psi(-\vec{r}). \quad (2.212)$$

Si $|\psi\rangle$ est un état propre de Π alors : $\Pi|\psi\rangle = \pm|\psi\rangle$. On retrouve alors les fonctions paires et impaires du cas classique : $\psi(-\vec{r}) = \pm\psi(\vec{r})$, respectivement. Notons que certaines fonctions d'ondes ne sont ni paire ni impaire. C'est le cas en particulier pour l'onde plane : $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$; par contre les combinaisons linéaires du type : $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \pm e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, ont une parité bien déterminée.

De même, en fonction de la manière dont les opérateurs se transforment sous l'action de la parité on peut distinguer, par analogie avec le cas classique :

- **les opérateurs vectoriels** : ce sont des opérateurs vectoriels au sens de (2.168) qui sont de plus *impairs* sous l'action de Π . Si \vec{V} est un tel opérateur, on doit avoir :

$$\Pi^\dagger \vec{V} \Pi = -\vec{V} \quad \Longrightarrow \quad \{ \vec{V}, \Pi \} = \vec{V} \Pi + \Pi \vec{V} = 0. \quad (2.213)$$

Ces opérateurs anti-commutent donc avec Π . C'est le cas de \vec{R} comme montré ci-dessus mais aussi de \vec{P} .

- **les opérateurs pseudo-vectoriels** : ce sont des opérateurs vectoriels au sens de (2.168) qui sont de plus *pairs* sous l'action de Π . Si \vec{V}_p est un tel opérateur, on doit avoir :

$$\Pi^\dagger \vec{V}_p \Pi = +\vec{V}_p \quad \Longrightarrow \quad [\vec{V}_p, \Pi] = \vec{V}_p \Pi - \Pi \vec{V}_p = 0. \quad (2.214)$$

Ces opérateurs commutent donc avec Π . C'est le cas, par exemple, du moment cinétique orbital : $\vec{L} = \vec{R} \times \vec{P}$.

- **les opérateurs scalaires** : ce sont des opérateurs scalaires au sens de (2.162) qui sont de plus *pairs* sous l'action de Π . Si S est un tel opérateur, on doit avoir :

$$\Pi^\dagger S \Pi = +S \quad \Longrightarrow \quad [S, \Pi] = S \Pi - \Pi S = 0. \quad (2.215)$$

Ces opérateurs commutent donc avec Π . C'est le cas, par exemple, de l'opérateur $\vec{R} \cdot \vec{P}$.

- **les opérateurs pseudo-scalaires** : ce sont des opérateurs scalaires au sens de (2.162) qui sont de plus *impairs* sous l'action de Π . Si S_p est un tel opérateur, on doit avoir :

$$\Pi^\dagger S_p \Pi = -S_p \quad \Longrightarrow \quad \{ S_p, \Pi \} = S_p \Pi + \Pi S_p = 0. \quad (2.216)$$

Ces opérateurs anti-commutent donc avec Π . C'est le cas, par exemple, de $\vec{L} \cdot \vec{P}$.

2.6 Symétrie discrète : le renversement du temps

Le renversement du temps est une notion subtile en mécanique quantique. L'opérateur anti-unitaire de renversement du temps a été découvert par Wigner en 1932. Cette partie, à partir de 2.6.2, peut être sautée en première lecture.

2.6.1 Introduction

2.6.1.1 Le renversement du temps en physique classique

En mécanique classique l'équation de la dynamique :

$$m \frac{d^2 \vec{r}(t)}{dt^2} = -\vec{\nabla} V(\vec{r}(t)), \quad (2.217)$$

dépend du carré du temps. Si le champ de force, membre de droite de l'Eq. (2.217), est statique et ne dépend pas de la vitesse (c'est le cas d'un champ électrostatique) l'équation de la dynamique est invariante par renversement du temps, *i.e.*, par le changement de t en $-t$. Ceci implique que si $\vec{r}(t)$ est solution de l'Eq. (2.217) alors la fonction $\vec{r}_{renv}(t)$ définie par :

$$\vec{r}_{renv}(t) = \vec{r}(-t), \quad (2.218)$$

est aussi solution de la **même** équation (même champ de force).

L'impulsion satisfait quant à elle à la relation : $\vec{p}(t) = m \frac{d\vec{r}(t)}{dt}$. Si $\vec{p}(t)$ est solution de l'équation de la dynamique alors la fonction $\vec{p}_{renv}(t)$ définie par :

$$\vec{p}_{renv}(t) = -\vec{p}(-t), \quad (2.219)$$

est aussi solution de la **même** équation. Une relation analogue existe pour la vitesse : $\vec{v}_{renv}(t) = -\vec{v}(-t)$.

Les Eqs. (2.218) et (2.219) traduisent une correspondance entre les deux solutions de l'équation du mouvement. Par exemple, dans le cas d'une particule de charge q soumise à un champ électrostatique \vec{E} on a : $\vec{r}(t) = \frac{q}{2m} \vec{E} t^2 + \vec{v}_0 t + \vec{r}_0$ et $\vec{v}(t) = \frac{d\vec{r}(t)}{dt} = \frac{q}{m} \vec{E} t + \vec{v}_0$. A cette trajectoire on peut associer une autre solution qui lui correspond par renversement du temps : $\vec{r}_{renv}(t) = \frac{q}{2m} \vec{E} t^2 - \vec{v}_0 t + \vec{r}_0$ et $\vec{v}_{renv}(t) = \frac{d\vec{r}_{renv}(t)}{dt} = \frac{q}{m} \vec{E} t - \vec{v}_0 = -\vec{v}(-t)$.

De manière générale, l'équation de la dynamique, Eq. (2.217), peut être obtenue à partir du Lagrangien du système classique, $L(\vec{r}, \dot{\vec{r}})$, au moyen des équations d'Euler Lagrange. Pour une particule libre le principe euclidien d'invariance (uniformité du temps, uniformité et isotropie de l'espace) impose à L , *i.e.*, à l'énergie cinétique, de ne dépendre que de $\dot{\vec{r}}^2$. En présence d'un potentiel statique ne faisant pas intervenir de terme linéaire en $\dot{\vec{r}}$ on a donc :

$$L(\vec{r}, \dot{\vec{r}}) = \frac{1}{2} m \dot{\vec{r}}^2 - V(\vec{r}) = L(\vec{r}, -\dot{\vec{r}}). \quad (2.220)$$

L'équation de la dynamique, Eq. (2.217), peut aussi être obtenue à partir du Hamiltonien classique, $H(\vec{p}, \vec{r})$, au moyen des équations de Hamilton. Le Hamiltonien s'obtient d'ailleurs à partir du Lagrangien au moyen d'une transformation de Legendre (passage du couple $\vec{r}, \dot{\vec{r}}$ au couple \vec{r}, \vec{p}). En présence d'un potentiel statique ne faisant pas intervenir de terme linéaire en \vec{p} on a donc :

$$H(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) = H(-\vec{p}, \vec{r}). \quad (2.221)$$

Les Eqs. (2.220) et (2.221) sont donc non seulement invariantes par translation dans le temps (elles ne dépendent pas explicitement de t) mais aussi par renversement du temps. Cette dernière symétrie traduit la réversibilité des solutions de l'équation du mouvement par rapport au temps. Il existe des cas où cette symétrie est brisée.

C'est le cas pour une particule classique plongée dans un champ (électro-)magnétique statique comme on peut le voir au niveau du Lagrangien classique associé :

$$L = \frac{1}{2} m \dot{\vec{r}}^2 - V(\vec{r}) - qU(\vec{r}) + q\vec{A}(\vec{r}) \cdot \dot{\vec{r}}, \quad (2.222)$$

où $U(\vec{r})$ est le potentiel scalaire et $\vec{A}(\vec{r})$ le potentiel vecteur. Le Hamiltonien classique correspondant est donné par :

$$H = \frac{(\vec{p} - q\vec{A}(\vec{r}))^2}{2m} + qU(\vec{r}) + V(\vec{r}). \quad (2.223)$$

Ces fonctions font intervenir un couplage linéaire du potentiel vecteur à la vitesse. Au niveau des équations du mouvement ceci se traduit par l'apparition d'une force de Lorentz :

$$\vec{F}_L = q \left(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B} \right), \quad (2.224)$$

où $\vec{E} = -\vec{\nabla}U$ et $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$. Contrairement au champ électrique, le champ magnétique introduit un couplage linéaire par rapport à la vitesse qui brise l'invariance par renversement du temps. La différence entre champ électrostatique et champ magnétique statique est liée à la différence entre les sources respectives de ces champs. Les sources d'un champ électrostatique sont des charges électriques immobiles qui ne sont pas affectées par le renversement du temps. Par contre les sources d'un champ magnétique statique sont des boucles de courant et le courant change de sens sous l'action du renversement du temps. On pourrait préserver l'invariance par renversement du temps d'un système soumis à un champ électromagnétique statique en incluant les sources du champ magnétique dans le système. Dans ce cas le champ (accompagné de ses sources) fait partie intégrante du système et ne peut donc plus être considéré comme externe. En plus des équations du mouvement de la particule il faut donc aussi tenir compte des équations du mouvement des champs. Ce sont les équations de Maxwell qui sont du premier ordre en temps :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= \frac{\rho}{\epsilon_0}, & \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0, \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, & \vec{\nabla} \times \vec{B} &= \mu_0 \vec{j} + \frac{1}{\mu_0 \epsilon_0} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \end{aligned} \quad (2.225)$$

On voit bien qu'elles sont invariantes par renversement du temps pourvu que :

$$\vec{E} \rightarrow \vec{E}, \quad \vec{B} \rightarrow -\vec{B}, \quad \rho \rightarrow \rho, \quad \vec{j} \rightarrow -\vec{j}. \quad (2.226)$$

Pour terminer on remarquera que l'irréversibilité en mécanique classique s'introduit de manière phénoménologique en ajoutant, dans le membre de droite de l'Eq. (2.217), une force qui dépend linéairement de la vitesse :

$$\vec{F}_{diss} = -\frac{m}{\tau} \vec{v}. \quad (2.227)$$

Cette force joue le rôle d'une force de frottement fluide dont l'effet sur la dynamique de la particule se manifeste au bout d'un temps caractéristique de l'ordre du paramètre τ . En présence d'une telle force les équations du mouvement ne sont plus réversibles : $\vec{v}_{renv}(t) = -\vec{v}(-t)$ n'est pas solution de la même équation que $\vec{v}(t)$. Le modèle de Drude est un modèle classique décrivant la dynamique d'un électron soumis à l'effet combiné d'un champ électrique et d'une force de frottement fluide sensée modéliser les "collisions" subies par l'électron dans un solide :

$$m \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = q\vec{E} - \frac{m}{\tau} \vec{v}(t). \quad (2.228)$$

La solution est donnée par :

$$\vec{v}(t) = \left(\vec{v}_0 - \frac{q\vec{E}\tau}{m} \right) e^{-t/\tau} + \frac{q\vec{E}\tau}{m}, \quad (2.229)$$

où le premier terme décrit un régime transitoire et le second un régime stationnaire ($t \gg \tau$) où la vitesse sature à une valeur constante dans le temps.

2.6.1.2 Le renversement du temps en mécanique quantique

En mécanique quantique l'équation de Schrödinger est du premier ordre en temps :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}, t), \quad (2.230)$$

où, pour simplifier la discussion, on considère pour le moment une particule sans spin. En changeant t en $-t$ dans l'Eq. (2.230) on voit que $\psi(\vec{r}, -t)$ n'est **pas** solution de la même équation. En effet, si $\psi(\vec{r}, t)$ est solution de l'équation de Schrödinger c'est la fonction $\psi_{renv}(\vec{r}, t)$ définie par :

$$\boxed{\psi_{renv}(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, -t)}, \quad (2.231)$$

qui est solution de la même équation. Les fonctions $\psi(\vec{r}, t)$ et $\psi^*(\vec{r}, -t)$ qui se correspondent par renversement du temps sont en général deux solutions différentes de la même équation de Schrödinger. L'invariance de l'équation de Schrödinger par renversement du temps porte le nom de principe de micro-réversibilité, voir Messiah (Ref. [4]). Tout comme dans le cas classique cette symétrie est brisée lorsque la particule est soumise à un champ magnétique (champ semi-classique donc nécessairement extérieur au système quantique).

D'après l'Eq. (2.231), le renversement du temps en mécanique quantique est intimement lié à la conjugaison complexe. On peut alors introduire un opérateur Θ agissant dans l'espace des états défini par :

$$\psi_{renv}(\vec{r}, t) = \Theta \psi(\vec{r}, -t). \quad (2.232)$$

Notons d'emblée que, puisque t est un paramètre en mécanique quantique, l'opérateur Θ ne peut agir sur t . Comme en mécanique classique, le changement t en $-t$ doit se faire "à la main" en mécanique quantique. L'opérateur Θ , qui porte toutefois le nom d'opérateur de renversement du temps, est chargé des opérations qui n'ont pas d'équivalent classique. En représentation-q et pour une particule sans spin, Θ est simplement l'opérateur de conjugaison complexe :

$$\Theta \psi(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, t), \quad (\text{particule sans spin}). \quad (2.233)$$

Notons que la conjugaison complexe est une transformation discrète, *i.e.*, tout comme la parité et contrairement aux transformations continues (rotations et translations dans \mathbb{R}^3 , transformations de jauge).

Dans la prochaine section nous présenterons quelques propriétés de l'opérateur Θ que l'on résume ici en ces cinq points :

- Θ est un opérateur antiunitaire,
- l'action de Θ dépend de la base,
- il n'existe pas de nombre quantique conservé associé à l'invariance d'un système par renversement du temps,
- pour les particules de spin entier (incluant 0) : $\Theta^2 = \mathbf{1}$ tandis que pour les particules de spin demi-entier : $\Theta^2 = -\mathbf{1}$,
- les niveaux d'énergie d'un système invariant par renversement du temps et composé d'un nombre impair de spins demi-entiers ont une dégénérescence paire (dégénérescence de Kramers).

2.6.2 Propriétés de l'opérateur de renversement du temps

2.6.2.1 Retour sur le théorème de Wigner : opérateurs unitaires et antiunitaires

Revenons, au principe euclidien de relativité qui nous dit que les seules transformations, notées ici \mathcal{S} , qui permettent de conserver les propriétés physiques du système sont celles qui conservent le **module** du produit scalaire :

$$\left. \begin{array}{l} |\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle = \mathcal{S} |\psi\rangle \\ |\phi\rangle \rightarrow |\phi'\rangle = \mathcal{S} |\phi\rangle \end{array} \right\} \Rightarrow |\langle \psi' | \phi' \rangle|^2 = |\langle \psi | \phi \rangle|^2. \quad (2.234)$$

L'égalité en module peut s'écrire plus explicitement :

$$\langle \psi' | \phi' \rangle^* \langle \psi' | \phi' \rangle = \langle \psi | \phi \rangle^* \langle \psi | \phi \rangle. \quad (2.235)$$

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré qu'une seule solution de l'équation (2.235) qui correspond aux opérateurs unitaires.

2.6.2.2 Les opérateurs unitaires

La première solution de l'équation (2.235) correspond aux appariements suivants :

$$\overbrace{\langle \psi' | \phi' \rangle^* \langle \psi' | \phi' \rangle} = \overbrace{\langle \psi | \phi \rangle^* \langle \psi | \phi \rangle}.$$

et permet de définir les opérateurs unitaires :

$$\langle \psi' | \phi' \rangle = \langle \psi | \phi \rangle \Rightarrow \mathcal{S} \text{ est unitaire.} \quad (2.236)$$

C'est la solution la plus courante en pratique. Les opérateurs unitaires correspondent à des transformations continues (translations et rotation dans \mathbb{R}^3 , transformations de jauge).

Un opérateur est unitaire s'il est linéaire et si son inverse est égal à son propre adjoint.¹⁶ Rappelons qu'un opérateur linéaire est défini par :

$$\mathcal{L} \text{ est linéaire} \Rightarrow \begin{cases} \mathcal{L}(c_1|\psi\rangle + c_2|\phi\rangle) = c_1\mathcal{L}|\psi\rangle + c_2\mathcal{L}|\phi\rangle, \\ (\mathcal{L}|\psi\rangle, |\phi\rangle) = (|\psi\rangle, \mathcal{L}^\dagger|\phi\rangle), \end{cases} \quad (2.238)$$

où la première équation définit la linéarité de l'opérateur est la seconde définit l'adjoint d'un opérateur linéaire. Notons que le produit scalaire a été noté : $(|\psi\rangle, |\phi\rangle)$ plutôt que $\langle \psi | \phi \rangle$, pour bien distinguer les opérateurs agissant dans l'espace des bras de ceux agissant dans l'espace des kets et comment un opérateur passe d'un espace à un autre (se transforme en son adjoint). Avec ces notations un opérateur unitaire est défini par :

$$\mathcal{S} \text{ est unitaire} \Rightarrow \begin{cases} (\mathcal{S}|\psi\rangle, \mathcal{S}|\phi\rangle) = (|\psi\rangle, \mathcal{S}^\dagger\mathcal{S}|\phi\rangle) = (|\psi\rangle, |\phi\rangle), \\ \mathcal{S}(c_1|\psi\rangle + c_2|\phi\rangle) = c_1\mathcal{S}|\psi\rangle + c_2\mathcal{S}|\phi\rangle, \end{cases} \quad (2.239)$$

2.6.2.3 Les opérateurs anti-unitaires (ou unitaires antilinéaires)

Une autre solution de l'Eq. (2.235) correspond aux appariements suivants :

$$\overbrace{\langle \psi' | \phi' \rangle^* \langle \psi' | \phi' \rangle} = \overbrace{\langle \psi | \phi \rangle^* \langle \psi | \phi \rangle}.$$

et permet de définir les opérateurs anti-unitaires :

$$\langle \psi' | \phi' \rangle = \langle \psi | \phi \rangle^* = \langle \phi | \psi \rangle \Rightarrow \mathcal{S} \text{ est antiunitaire.} \quad (2.240)$$

Le seul opérateur anti-unitaire connu est l'opérateur de renversement du temps. Il a été découvert par Wigner en 1932.

Un opérateur est antiunitaire s'il est antilinéaire et si son inverse est égal à son propre adjoint.¹⁷ Tout comme dans le cas des opérateurs linéaires l'adjoint d'un opérateur antilinéaire doit être défini par rapport à une certaine classe d'états. La notation $(|\psi\rangle, |\phi\rangle)$ est particulièrement utile dans le cas des opérateurs antilinéaires puisque la définition de l'adjoint (le passage d'un opérateur de l'espace des bras à celui des kets et vice-versa) d'un opérateur antilinéaire fait intervenir la conjugaison complexe :

$$\mathcal{A} \text{ est anti-linéaire} \Rightarrow \begin{cases} \mathcal{A}(c_1|\psi\rangle + c_2|\phi\rangle) = c_1^*\mathcal{A}|\psi\rangle + c_2^*\mathcal{A}|\phi\rangle, \\ (\mathcal{A}|\psi\rangle, |\phi\rangle) = (|\psi\rangle, \mathcal{A}^\dagger|\phi\rangle)^*. \end{cases} \quad (2.242)$$

16. Ceci peut s'écrire de manière simplifiée :

$$\mathcal{S} \text{ est unitaire} \Rightarrow \mathcal{S}c = c\mathcal{S} \quad \forall c \in \mathbb{C}, \quad \mathcal{S}^\dagger\mathcal{S} = \mathcal{S}\mathcal{S}^\dagger = \mathbf{1}. \quad (2.237)$$

17. Ceci peut s'écrire de manière simplifiée :

$$\mathcal{S} \text{ est antiunitaire} \Rightarrow \mathcal{S}c = c^*\mathcal{S} \quad \forall c \in \mathbb{C}, \quad \mathcal{S}^\dagger\mathcal{S} = \mathcal{S}\mathcal{S}^\dagger = \mathbf{1}. \quad (2.241)$$

Avec ces notations un opérateur antiunitaire est défini par :

$$\mathcal{S} \text{ est anti-unitaire} \Rightarrow \begin{cases} (\mathcal{S}|\psi\rangle, \mathcal{S}|\phi\rangle) = (|\psi\rangle, \mathcal{S}^\dagger \mathcal{S}|\phi\rangle)^* = (|\psi\rangle, |\phi\rangle)^* = (|\phi\rangle, |\psi\rangle), \\ \mathcal{S}(c_1|\psi\rangle + c_2|\phi\rangle) = c_1^* \mathcal{S}|\psi\rangle + c_2^* \mathcal{S}|\phi\rangle. \end{cases} \quad (2.243)$$

Tout opérateur antiunitaire peut d'ailleurs être décomposé en le produit d'un opérateur unitaire U et d'un opérateur antilinéaire K :

$$\mathcal{S} \text{ est antiunitaire} \Rightarrow \mathcal{S} = UK. \quad (2.244)$$

On peut toujours prendre l'opérateur antilinéaire K comme l'opérateur antilinéaire le plus simple : l'opérateur de conjugaison complexe ($K^\dagger = K$ et $K^2 = \mathbf{1}$). L'opérateur unitaire U se charge alors d'éventuelles opérations supplémentaires à effectuer en plus de la conjugaison complexe.

2.6.2.4 Conséquences du théorème de Wigner

Le théorème de Wigner nous dit donc que, pour qu'une transformation conserve les propriétés physiques du système, l'opérateur \mathcal{S} associé à la transformation doit être soit unitaire, soit antiunitaire. Ceci est l'expression du principe euclidien d'invariance en mécanique quantique. En ce qui concerne les opérateurs de translation, rotation ... nous avons admis, pour ne pas trop nous compliquer la vie, qu'ils étaient unitaires. On aurait en fait pu montrer que, si l'on avait supposé que ces opérateurs étaient anti-unitaires, on aurait été conduit à des absurdités. En ce qui concerne l'opérateur de renversement du temps, on montrera, ci-dessous, que la physique n'est compatible qu'avec l'anti-unitarité.

Résumons ci-dessous les principales conséquences du théorème sur la transformation des états et des observables du système :

- que \mathcal{S} soit unitaire ou antiunitaire l'état transformé est donné par : $|\psi'\rangle = \mathcal{S}|\psi\rangle$.
- que \mathcal{S} soit unitaire ou antiunitaire on a : $\mathcal{S}^\dagger \mathcal{S} = \mathcal{S} \mathcal{S}^\dagger = \mathbf{1}$.
- que \mathcal{S} soit unitaire ou antiunitaire, un opérateur Ω est liée à l'opérateur transformé Ω' par la relation :

$$\langle \psi' | \Omega | \psi' \rangle = \langle \psi | \Omega' | \psi \rangle \quad (2.245)$$

Dans le cas où Ω est une observable (opérateur hermitique) on a de plus :

$$\Omega' = \mathcal{S}^\dagger \Omega \mathcal{S}, \quad (2.246)$$

qui est vraie pour tout opérateur si \mathcal{S} est unitaire. Pour \mathcal{S} anti-unitaire elle n'est vraie que si Ω est une observable.

- une observable Ω est invariante par rapport aux transformations si : $\mathcal{S}^\dagger \Omega \mathcal{S} = \Omega$, soit : $[\Omega, \mathcal{S}] = 0$.
- une observable particulièrement importante est l'Hamiltonien du système. L'invariance de H par rapport aux transformations : $[H, \mathcal{S}] = 0$, implique que \mathcal{S} est associé à une symétrie propre au système. A chaque groupe de transformations laissant H invariant il peut alors correspondre une loi de conservation. Ceci est vrai pour les symétries usuelles (translations, rotations). Comme nous le verrons par la suite, à l'invariance par renversement du temps n'est toutefois associé aucun nombre quantique conservé.

2.6.2.5 Opérateur Θ et représentation

A l'aide de ces définitions des opérateurs unitaires et antiunitaires et de leur action sur les états et observables du système, nous allons dans ce paragraphe donner quelques preuves de l'anti-unitarité de l'opérateur de renversement du temps Θ . Ces preuves reposent sur le principe de correspondance. Au passage on montrera que la "forme" de l'opérateur Θ dépend de la représentation utilisée.

Dans les notations de Dirac, l'Eq. (2.232) se généralise à une représentation arbitraire en posant :

$$|\psi_{renv}(t)\rangle = \Theta |\psi(-t)\rangle. \quad (2.247)$$

La correspondance avec le cas classique, Eqs. (2.218) et (2.219), suggère l'égalité des moyennes suivantes pour les opérateurs \vec{r} et \vec{p} (voir l'Eq. (2.245)) :

$$\left(|\psi_{renv}(t)\rangle, \vec{R} |\psi_{renv}(t)\rangle \right) = + \left(|\psi(-t)\rangle, \vec{R} |\psi(-t)\rangle \right), \quad (2.248a)$$

$$\left(|\psi_{renv}(t)\rangle, \vec{P} |\psi_{renv}(t)\rangle \right) = - \left(|\psi(-t)\rangle, \vec{P} |\psi(-t)\rangle \right), \quad (2.248b)$$

égalités qui doivent être satisfaites pour tout t . Puisque Θ n'agit pas sur t on peut se contenter de manipuler ces moyennes à $t = 0$. Des Eqs. (2.248) on déduit les égalités opératorielle suivantes qui doivent être valables quelle que soit la représentation et pour Θ unitaire ou antiunitaire :

$$\Theta^\dagger \vec{R} \Theta = \vec{R}, \quad \Theta^\dagger \vec{P} \Theta = -\vec{P}, \quad (2.249)$$

puisque les opérateurs \vec{R} et \vec{P} sont des observables, *cf.*, Eq. (2.246). Ces égalités sont vraies composante par composante. La première égalité montre que Θ doit commuter avec toutes les composantes de \vec{R} et donc avec toute fonction de cet opérateur, en particulier le gradient : $\nabla_{\vec{r}}$. La seconde montre que Θ doit anticommutter avec toutes les composantes de \vec{P} .

Notons Θ_q l'opérateur correspondant à Θ en représentation- q . Suivant l'Eq. (2.244) on écrit :

$$\Theta_q = K U_q(\vec{R}, \vec{P}), \quad (2.250)$$

où l'opérateur unitaire U_q , que l'on doit déterminer, dépend a priori des opérateurs \vec{R} et \vec{P} et l'opérateur K est l'opérateur antilinéaire de conjugaison complexe ($K^\dagger = K$ et $K^2 = \mathbf{1}$). En représentation- q , la matrice représentant \vec{R} est une matrice purement réelle d'où l'on déduit une première contrainte sur U_q :

$$\Theta_q^\dagger \vec{R} \Theta_q = U_q^\dagger(\vec{R}, \vec{P}) K \vec{R} K U_q(\vec{R}, \vec{P}) = U_q^\dagger(\vec{R}, \vec{P}) \vec{R} U_q(\vec{R}, \vec{P}) = \vec{R}.$$

La dernière égalité impose à U_q de commuter avec \vec{R} . Ceci n'est possible que si U_q ne dépend pas de \vec{P} . En revanche la matrice représentant $\vec{P} = -i\hbar \nabla_{\vec{r}}$ est purement imaginaire en représentation- q (\vec{P} est bien sûr hermitique quelque soit la représentation) d'où l'on déduit une seconde contrainte sur U_q :

$$\Theta_q^\dagger \vec{P} \Theta_q = U_q^\dagger(\vec{R}) K (-i\hbar \nabla_{\vec{r}}) K U_q(\vec{R}) = U_q^\dagger(\vec{R}) (+i\hbar \nabla_{\vec{r}}) U_q(\vec{R}) = -U_q^\dagger(\vec{R}) \vec{P} U_q(\vec{R}) = -\vec{P}.$$

La dernière égalité impose à $U_q(\vec{R})$ de commuter avec \vec{P} . Ceci n'est possible que si U_q ne dépend pas de \vec{R} . Au final, en représentation- q , on doit avoir : $\Theta_q = K U_q$ où U_q ne dépend ni de \vec{R} ni de \vec{P} , *i.e.*, U_q doit être un opérateur constant. Sans perdre en généralité on peut donc prendre $U_q = \mathbf{1}$ (la matrice identité dans l'espace des états). On obtient donc :

$$\Theta_q = K \quad (U_p = \mathbf{1}), \quad (2.251)$$

à une phase globale près. Comme annoncé dans l'introduction, l'opérateur de renversement du temps pour une particule sans spin en représentation- q se réduit à l'opérateur de conjugaison complexe qui est le plus simple des opérateurs antiunitaires.

Plaçons-nous maintenant en représentation- p et notons Θ_p l'opérateur correspondant à Θ dans cette représentation. Suivant l'Eq. (2.244) et le cas de la représentation- q on écrit :

$$\Theta_p = K U_p,$$

où l'opérateur unitaire U_p est à déterminer. En représentation- p c'est l'opérateur $\vec{R} = +i\hbar \nabla_{\vec{p}}$ qui est représenté par une matrice purement imaginaire. On en déduit une première contrainte sur U_p :

$$\Theta_p^\dagger \vec{R} \Theta_p = U_p^\dagger K (+i\hbar \nabla_{\vec{p}}) K U_p = U_p^\dagger (-i\hbar \nabla_{\vec{p}}) U_p = -U_p^\dagger \vec{R} U_p = +\vec{R}.$$

L'opérateur \vec{P} est par contre représenté par une matrice réelle. On en déduit une deuxième contrainte sur U_p :

$$\Theta_p^\dagger \vec{P} \Theta_p = U_p^\dagger K \vec{P} K U_p = U_p^\dagger \vec{P} U_p = -\vec{P}.$$

L'opérateur unitaire U_p doit donc anticommutter avec \vec{R} et avec \vec{P} qui sont tous les deux des opérateurs vectoriels. Un candidat qui satisfait à ces contraintes est l'opérateur de parité, noté Π . En représentation-p on obtient donc, à une phase globale près, l'opérateur antiunitaire suivant :

$$\Theta_p = K\Pi \quad (U_p = \Pi). \quad (2.252)$$

Il est amusant de noter qu'en représentation-p (et pour une particule sans spin) le produit des opérateurs de conjugaison complexe, parité et renversement du temps (CPT) est égal à la matrice unité : $\Theta_p \Pi K = \mathbf{1}$.

Ces arguments confirment l'antiunitarité de Θ . Ils montrent aussi que l'opérateur Θ dépend de la représentation et doit donc être manipulé avec prudence.

2.6.2.6 Action de Θ sur les kets de base

La construction de Θ achevée (dans le cas d'une particule sans spin) revenons brièvement sur son action sur un ket d'état arbitraire, $|\psi\rangle$, et sur les kets de base associés à une représentation donnée.

En représentation- q , on peut développer $|\psi\rangle$ sur la base (continue) des états propres de l'opérateur position. Notons ces états : $\{|\vec{x}\rangle\}$. On a alors :

$$|\psi\rangle = \int |\vec{x}\rangle \langle \vec{x} | \psi \rangle d^3\vec{x} = \int |\vec{x}\rangle \psi(\vec{x}) d^3\vec{x}. \quad (2.253)$$

Définir l'action de Θ sur un état arbitraire $|\psi\rangle$ revient à définir l'action de cet opérateur sur chaque ket de base. En représentation- q , Θ est donné par l'Eq. (2.251) et se réduit à la conjugaison complexe. On posera :

$$\Theta_q |\vec{x}\rangle = K |\vec{x}\rangle = |\vec{x}\rangle. \quad (2.254)$$

Autrement dit, K n'a aucune action sur les kets d'état (si ce n'est la multiplication par la matrice identité). On en déduit alors :

$$|\psi'\rangle = \Theta_q |\psi\rangle = \int \Theta_q (|\vec{x}\rangle \psi(\vec{x})) d^3\vec{x} = \int |\vec{x}\rangle \psi^*(\vec{x}) d^3\vec{x}.$$

Si l'on projette $|\psi'\rangle$ sur le ket de base $|\vec{r}\rangle$ et qu'on utilise la relation d'orthonormalité des bases continues : $\langle \vec{r} | \vec{x} \rangle = \delta(\vec{x} - \vec{r})$ où $\delta(\vec{x})$ est la fonction delta de Dirac, on obtient :

$$\langle \vec{r} | \psi' \rangle = \psi'(\vec{r}) = \Theta_q \psi(\vec{r}) = \psi^*(\vec{r}), \quad (2.255)$$

comme il se doit.

En représentation- p , on peut développer $|\psi\rangle$ sur la base (continue) des états propres de l'opérateur impulsion. Notons ces états : $\{|\vec{p}\rangle\}$. On a alors :

$$|\psi\rangle = \int |\vec{p}\rangle \langle \vec{p} | \psi \rangle d^3\vec{p} = \int |\vec{p}\rangle \psi(\vec{p}) d^3\vec{p}. \quad (2.256)$$

En représentation- p , Θ est donné par l'Eq. (2.252) et, en plus de la conjugaison complexe fait intervenir une réflexion. On a donc :

$$\Theta_p |\vec{p}\rangle = K\Pi |\vec{p}\rangle = K |-\vec{p}\rangle = |-\vec{p}\rangle, \quad (2.257)$$

où K n'a toujours aucune action sur les kets d'état tandis que l'opérateur de parité change \vec{p} en $-\vec{p}$. On en déduit donc :

$$|\psi'\rangle = \Theta_p |\psi\rangle = \int \Theta_p (|\vec{p}'\rangle \psi(\vec{p}')) d^3\vec{p}' = \int |-\vec{p}'\rangle \psi^*(-\vec{p}') d^3\vec{p}'.$$

Si l'on projette $|\psi'\rangle$ sur le ket de base $|\vec{p}\rangle$ et qu'on utilise la relation d'orthonormalité des bases continues : $\langle \vec{p} | \vec{p}' \rangle = \delta(\vec{p} - \vec{p}')$, on obtient :

$$\langle \vec{p} | \psi' \rangle = \psi'(\vec{p}) = \Theta_p \psi(\vec{p}) = \psi^*(-\vec{p}). \quad (2.258)$$

2.6.2.7 Opérateur Θ , hamiltonien et opérateur d'évolution

Nous donnons ici une autre justification de l'antiunitarité de Θ en examinant sa relation de commutation avec l'hamiltonien d'un système supposé être invariant par renversement du temps.

L'hamiltonien du système est supposé indépendant du temps. Rappelons que, partant d'un ket d'état initial (à $t = 0$ pour simplifier), le ket d'état à l'instant t s'obtient par action de l'opérateur d'évolution sur le ket initial :

$$|\psi(t)\rangle = \mathcal{U}(t) |\psi(0)\rangle, \quad \mathcal{U}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t}. \quad (2.259)$$

Pour une évolution infinitésimale : $\delta t \rightarrow 0$, on peut développer $\mathcal{U}(t)$ au premier ordre en δt ce qui conduit à :

$$|\psi(\delta t)\rangle = \left(\mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} H \delta t \right) |\psi(0)\rangle. \quad (2.260)$$

Considérons maintenant deux évolutions différentes du système :

— La première consiste à partir de l'état $\Theta|\psi(0)\rangle$ et à le faire évoluer dans le futur. Au bout d'un temps $\delta t \rightarrow 0$ le système se retrouve dans l'état :

$$\left(\mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} H \delta t \right) \Theta|\psi(0)\rangle. \quad (2.261)$$

— La deuxième consiste à partir de l'état $|\psi(0)\rangle$, à le faire évoluer dans le passé pendant un temps $\delta t \rightarrow 0$ puis à agir sur l'état ainsi obtenu au moyen de l'opérateur Θ :

$$\Theta \left(\mathbf{1} + \frac{i}{\hbar} H \delta t \right) |\psi(0)\rangle. \quad (2.262)$$

Si le système est invariant par renversement du temps les états (2.261) et (2.262) doivent être identiques (à une phase globale près que l'on peut montrer être nulle, voir Messiah (Ref. Messiah [4])). Ceci conduit à :

$$\left(\mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} H \delta t \right) \Theta = \Theta \left(\mathbf{1} + \frac{i}{\hbar} H \delta t \right), \quad \forall |\psi(0)\rangle. \quad (2.263)$$

Après simplification on obtient donc :

$$-i H \Theta = \Theta i H \Rightarrow H \Theta = \Theta H \quad (\Theta \text{ antiunitaire}), \quad (2.264)$$

où la dernière égalité est vraie si l'opérateur Θ est antiunitaire puisque dans ce cas :

$$\Theta i = -i \Theta. \quad (2.265)$$

L'invariance du système par renversement du temps implique donc que Θ et H doivent commuter.

Il est intéressant à ce niveau de regarder ce qui se serait passé si Θ était unitaire et non antiunitaire. Dans ce cas : $\Theta i = i \Theta$ et $H \Theta = -\Theta H$. Donc Θ et H anticommateraient. Ceci serait catastrophique ! On peut le voir dans le cas d'une particule libre :

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} \quad \rightarrow \quad \Theta \frac{\vec{P}^2}{2m} \Theta^\dagger = -\frac{\vec{P}^2}{2m} \quad (???), \quad (2.266)$$

la positivité de l'énergie n'est plus assurée. Ceci est aussi contraire à ce que nous apprend le principe de correspondance puisque :

$$\Theta \vec{P} \Theta^\dagger = -\vec{P} \quad \Rightarrow \quad \Theta \vec{P}^2 \Theta^\dagger = \Theta \vec{P} \Theta^\dagger \Theta \vec{P} \Theta^\dagger = +\vec{P}^2. \quad (2.267)$$

Ceci confirme une nouvelle fois que l'opérateur de renversement du temps doit être un opérateur antiunitaire.

A ce point, revenons à l'égalité (2.263). On peut sans peine généraliser cette égalité pour une évolution sur un temps t fini. Ceci conduit à :

$$\mathcal{U}(t) \Theta = \Theta \mathcal{U}^\dagger(t) \quad \Rightarrow \quad \Theta^\dagger \mathcal{U}(t) \Theta = \mathcal{U}^\dagger(t), \quad (2.268)$$

qui donne la transformation de $\mathcal{U}(t)$ sous l'action du renversement du temps pour un système invariant par renversement du temps. Si l'on effectue en plus "à la main" l'opération $t \rightarrow -t$ sur l'opérateur dévolution transformé, on obtient : $\mathcal{U}^\dagger(-t) = \mathcal{U}(t)$. Tenant compte de cette dernière opération, l'opérateur d'évolution d'un système invariant par renversement du temps est donc bien lui-même invariant. Cette opération est cependant classique. Au niveau quantique, on déduit de l'Eq. (2.268) :

$$[\Theta, H] = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathcal{U}(t) \Theta \neq \Theta \mathcal{U}(t). \quad (2.269)$$

Cette équation implique qu'il n'existe pas de nombre quantique conservé associé au renversement du temps. Une nouvelle fois, le renversement du temps diffère des symétries usuelles : l'invariance par réflexion est associée à la conservation de la parité, par rotation à la conservation du moment cinétique, par translation dans l'espace à la conservation de l'impulsion, par translation dans le temps à la conservation de l'énergie.

Donnons enfin le théorème suivant :

Théorème : supposons H invariant par renversement du temps et les états propres de H , notés $|n\rangle$ et tels que : $H|n\rangle = E_n|n\rangle$ où E_n est l'énergie propre associée à $|n\rangle$, non dégénérés. Alors les fonctions propres de H sont réelles (à un facteur de phase global près).

Preuve : puisque H est invariant par renversement du temps : $[H, \Theta] = 0$. On a donc : $H \Theta |n\rangle = \Theta H |n\rangle = E_n \Theta |n\rangle$. L'état $\Theta |n\rangle$ est donc un état propre de H avec pour valeur propre E_n . Les états $\Theta |n\rangle$ et $|n\rangle$ ont donc même énergie. Puisque le spectre de H est non-dégénéré on doit donc avoir : $\Theta |n\rangle = |n\rangle$ (à une phase globale près). En représentation- q ceci implique que : $\psi_n(\vec{r}) = \langle \vec{r} | n \rangle = \psi_n^*(\vec{r})$ et est donc réelle.

Remarque : on peut développer une fonction d'onde quelconque sur les états propres de H (états stationnaires) :

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(\vec{r}), \quad (2.270)$$

où les c_n sont des coefficients complexes : $c_n = \langle n | \psi(t=0) \rangle$. Par renversement du temps l'autre solution est donnée par :

$$\psi_{renv}(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, -t) = \sum_n c_n^* e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n^*(\vec{r}). \quad (2.271)$$

Remarquons que même dans le cas où les ψ_n sont réelles on a en général : $\psi_{renv}(\vec{r}, t) \neq \psi(\vec{r}, t)$ puisque les $c_n \in \mathbb{C}$.

2.7 Bilan du cours

- Les symétries discrètes les plus importantes sont la parité et le renversement du temps.
- Selon leur transformation sous l'action de la parité les grandeurs physiques peuvent être des scalaires ou des pseudo-scalaires, des vecteurs ou des pseudo-vecteurs.
- Les symétries discrètes ne sont pas forcément représentées par des opérateurs unitaires. Le renversement du temps (qui correspond à l'opération de conjugaison complexe) est représenté par un opérateur anti-unitaire, c'est-à-dire un opérateur anti-linéaire et unitaire.

2.8 Références

- C. Aslangul, Tome 2, Chapitre 17.
- A. Messiah, Tome 2, Chapitre 15 (en particulier pour la partie concernant le renversement du temps).
- J. J. Sakurai, Chapitre 4.

Chapitre 3

Théorie générale du moment cinétique

Que ce soit en mécanique classique ou en mécanique quantique, le moment cinétique est d'importance cruciale. En mécanique classique, il intervient au niveau du "théorème du moment cinétique" :

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{r} \times \vec{F}, \quad (3.1)$$

conséquence de la définition du moment cinétique orbital : $\vec{L} = \vec{r} \times m\vec{v}$ et de la deuxième loi de Newton. Pour une particule plongée dans un potentiel central, $V(r)$, la force, $\vec{F} = -\vec{\nabla}V(r)$, est centrale. On a donc : $\vec{r} \times \vec{F} = 0$ et \vec{L} apparaît donc clairement comme une constante du mouvement. Cette loi de conservation est la conséquence de la symétrie sphérique du système comme discuté au chapitre 2.

En mécanique quantique, nous avons déjà souligné l'importance du moment cinétique en montrant que $\vec{L} = \vec{R} \times \vec{P}$, où \vec{R} et \vec{P} sont les opérateurs position et impulsion, est le générateur des rotations dans l'espace ordinaire \mathbb{R}^3 . En suivant l'équation (2.149), l'opérateur représentant une rotation d'axe \vec{u} et d'angle θ dans l'espace des états est donné par :

$$\mathcal{D}(R_u(\theta)) = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{\theta} \cdot \vec{L}} \quad (\vec{\theta} = \theta \vec{e}_u). \quad (3.2)$$

La non-commutativité des rotations dans l'espace ordinaire \mathbb{R}^3 implique la non-commutativité des différentes composantes de \vec{L} . L'algèbre du moment cinétique est donnée par, voir (2.155) :

$$[L_i, L_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} L_k. \quad (3.3)$$

Les relations de commutation d'un opérateur quelconque avec les composantes de \vec{L} permettent alors de définir des opérateurs scalaires, voir (2.162), et des opérateurs vectoriels, voir (2.168) vis-à-vis des rotations dans l'espace \mathbb{R}^3 . Ainsi, la symétrie sphérique d'un système se traduit par le fait que l'hamiltonien H est un opérateur scalaire. On a alors : $[L_i, H] = 0, \forall i$ et \vec{L} est alors un opérateur constante du mouvement. Notons aussi qu'en mécanique quantique, on s'attend à ce que le spectre de \vec{L} soit discret. Ceci provient du fait que les variables angulaires sont confinées à des intervalles finis.

Par ailleurs, dès le chapitre 1, nous avons présenté un autre type de moment cinétique : le moment cinétique intrinsèque ou de spin, noté \vec{S} . Contrairement à \vec{L} , \vec{S} n'a pas d'équivalent classique et est donc purement quantique. Nous avons cependant montré qu'il obéit à la même algèbre que \vec{L} , voir les équations (1.72) et (2.157) :

$$[S_i, S_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} S_k. \quad (3.4)$$

Dans la continuité de la discussion sur le moment cinétique orbital, on peut alors interpréter \vec{S} comme le générateur des rotations dans l'espace des degrés de liberté de spin. Et définir des

opérateurs scalaires et vectoriels vis-à-vis des rotations dans l'espace des degrés de liberté internes en remplaçant \vec{L} par \vec{S} dans les équations (2.162) et (2.168). Notons enfin que, comme l'ont révélé les expériences de Stern et Gerlach, le spectre de \vec{S} est aussi discret.

3.1 Valeurs propres et états propres du moment cinétique

En suivant Born, Heisenberg et Jordan (1926) une théorie générale du moment cinétique peut être développée. Pour un moment cinétique quelconque \vec{J} (d'origine orbitale, ou de spin, ...) cette théorie est basée sur le fait que :

$$\boxed{[J_i, J_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} J_k,} \quad (3.5)$$

et la nature discrète du spectre associé à \vec{J} . L'approche utilisée dans cette section est donc une approche purement algébrique (à contraster avec l'approche analytique de la prochaine section).

3.1.1 Relations de commutation et opérateurs d'échelle

Des composantes du moment cinétique \vec{J} on peut construire un nouvel opérateur :

$$\boxed{\vec{J}^2 \stackrel{\text{d'éf}}{=} J_x^2 + J_y^2 + J_z^2.} \quad (3.6)$$

Par ailleurs, à partir de l'équation (3.5) on obtient :

$$\boxed{[J_i, \vec{J}^2] = 0 \quad (\forall i),} \quad (3.7)$$

ce qui implique que \vec{J}^2 est un opérateur scalaire. Les observables \vec{J} et \vec{J}^2 sont donc compatibles. Ceci n'est pas le cas des composantes J_x , J_y et J_z . On ne peut donc choisir qu'une seule de ces composantes comme observable pouvant être diagonalisée simultanément avec \vec{J}^2 . Par convention, on choisit la composante J_z . On dit que l'axe z est l'**axe de quantification**.

Supposons que les états propres communs à J_z et \vec{J}^2 existent et qu'ils sont normalisables. On note ces états propres $|a, b\rangle$ où a et b sont des nombres sans dimension liés aux valeurs propres respectives de \vec{J}^2 et J_z . Pour trouver $|a, b\rangle$, il faut donc résoudre le système d'équations :

$$J_z |a, b\rangle = \hbar b |a, b\rangle, \quad \vec{J}^2 |a, b\rangle = \hbar^2 a |a, b\rangle. \quad (3.8)$$

Afin d'exploiter ces relations, il est utile d'introduire les opérateurs non-hermitiques ou opérateurs d'échelle :

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y, \quad (3.9)$$

plutôt que les opérateurs J_x et J_y (voir l'équation (1.71) pour des relations similaires dans le cas du moment cinétique de spin). Notons que l'on a : $J_{\pm}^{\dagger} = J_{\mp}$ et $(J_{+}J_{-})^{\dagger} = J_{+}J_{-}$. Les relations de commutation (3.5) ainsi que l'équation (3.7) s'écrivent alors :

$$\boxed{[J_{+}, J_{-}] = 2\hbar J_z, \quad [J_z, J_{\pm}] = \pm\hbar J_{\pm}, \quad [\vec{J}^2, J_{\pm}] = 0.} \quad (3.10)$$

Par ailleurs, puisque $J_x^2 + J_y^2 = (J_{+}J_{-} + J_{-}J_{+})/2$, on a la relation utile en pratique :

$$\vec{J}^2 = J_z^2 + \frac{1}{2}(J_{+}J_{-} + J_{-}J_{+}). \quad (3.11)$$

On peut alors préciser le sens donné aux opérateurs J_{\pm} . En effet :

$$\begin{aligned} J_z (J_{\pm} |a, b\rangle) &= J_z J_{\pm} |a, b\rangle = ([J_z, J_{\pm}] + J_{\pm} J_z) |a, b\rangle \\ &= (\pm\hbar J_{\pm} + J_{\pm} J_z) |a, b\rangle. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Donc :

$$J_z (J_{\pm} |a, b\rangle) = \hbar(b \pm 1) (J_{\pm} |a, b\rangle). \quad (3.13)$$

L'application de J_{\pm} à un état propre de J_z donne donc un état propre de J_z avec $b \rightarrow b \pm 1$. De manière plus imagée : sur l'«échelle» (spectre discret) des valeurs propres de J_z , J_{\pm} permet de se déplacer d'un cran en haut ou en bas. De plus, J_{\pm} n'affecte pas la valeur propre associée à \vec{J}^2 :

$$\vec{J}^2 (J_{\pm} |a, b\rangle) = J_{\pm} (\vec{J}^2 |a, b\rangle) = \hbar^2 a (J_{\pm} |a, b\rangle). \quad (3.14)$$

Donc $J_{\pm} |a, b\rangle$ sont des états propres de \vec{J}^2 et de J_z avec les valeurs propres $\hbar^2 a$ et $\hbar(b \pm 1)$, respectivement. On peut donc écrire :

$$J_{\pm} |a, b\rangle = C_{\pm} |a, b \pm 1\rangle, \quad (3.15)$$

où il reste à déterminer les coefficients C_{\pm} .

3.1.2 Valeurs propres de \vec{J}^2 et J_z

Supposons que l'on applique J_+ successivement n fois à un état propre, $|a, b\rangle$, commun à J_z et \vec{J}^2 . On obtient alors un *autre* état propre où a reste inchangée mais $b \rightarrow b + n$. Cette procédure ne peut s'itérer indéfiniment. Il existe en effet une contrainte liant a et b :

$$a \geq b^2. \quad (3.16)$$

Ceci découle de l'équation (3.11) que l'on peut écrire :

$$J^2 - J_z^2 = \frac{1}{2} (J_+ J_- + J_- J_+) = \frac{1}{2} (J_+ J_+^\dagger + J_+^\dagger J_+). \quad (3.17)$$

En moyenne :

$$\langle a, b | J^2 - J_z^2 | a, b \rangle = \frac{1}{2} \langle a, b | J_+ J_+^\dagger + J_+^\dagger J_+ | a, b \rangle. \quad (3.18)$$

Or : $\langle a, b | J_+^\dagger J_+ | a, b \rangle = |J_+ |a, b\rangle|^2 \geq 0$ et $\langle a, b | J_+ J_+^\dagger | a, b \rangle = |J_+^\dagger |a, b\rangle|^2 \geq 0$. Ceci implique donc que : $\langle a, b | J^2 - J_z^2 | a, b \rangle \geq 0$ d'où la contrainte énoncée plus haut (3.16).

L'équation (3.16) implique l'existence d'un b_{\max} tel que : $J_+ |a, b_{\max}\rangle = 0$, *i.e.*, $b \leq b_{\max}$. Ceci entraîne que : $J_- J_+ |a, b_{\max}\rangle = 0$. Or : $J_- J_+ = J_x^2 + J_y^2 - i(J_y J_x - J_x J_y) = \vec{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z$. On a alors : $(\vec{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z) |a, b_{\max}\rangle = \hbar^2 (a - b_{\max}^2 - b_{\max}) |a, b_{\max}\rangle = 0$. Ceci nous conduit à :

$$a = b_{\max}(b_{\max} + 1). \quad (3.19)$$

De même, il doit exister un b_{\min} tel que : $J_- |a, b_{\min}\rangle = 0$, *i.e.*, $b \geq b_{\min}$. Par analogie avec le cas précédent et en utilisant : $J_+ J_- = \vec{J}^2 - J_z^2 + \hbar J_z$, on en déduit :

$$a = b_{\min}(b_{\min} - 1). \quad (3.20)$$

Les équations (3.19) et (3.20) ne sont compatibles que si : $b_{\max}(b_{\max} + 1) = b_{\min}(b_{\min} - 1)$, qui admet deux solutions : $b_{\max} = -b_{\min}$ et $b_{\min} = b_{\max} + 1 > b_{\max}$. La seconde solution n'est pas acceptable et on obtient donc :

$$-b_{\max} \leq b \leq b_{\max} \quad \text{et} \quad a = b_{\max}(b_{\max} + 1). \quad (3.21)$$

Partant ensuite de $|a, b_{\min}\rangle = |a, -b_{\max}\rangle$, on atteint $|a, b_{\max}\rangle$ au bout de, disons, $n \in \mathbb{N}$ applications de J_+ . Donc : $b_{\max} = b_{\min} + n = -b_{\max} + n$, ou encore : $b_{\max} = n/2$. Il est d'usage de noter $j \equiv b_{\max}$ et $b \equiv m$. On a alors :

$$\boxed{j = \frac{n}{2} \quad \text{où} \quad n \in \mathbb{N} \quad \Rightarrow \quad j \text{ entier ou demi-entier.}} \quad (3.22)$$

Par ailleurs, à une valeur de j correspondent $2j + 1$ valeurs de m :

$$\boxed{-j \leq m \leq j \quad \Rightarrow \quad m = -j, -j + 1, -j + 2, \dots, j - 2, j - 1, j.} \quad (3.23)$$

Donc, lorsque j est entier, m est entier. Lorsque j est demi-entier, m est demi-entier.

En suivant l'usage, on notera : $|a, b\rangle \rightarrow |j, m\rangle$. On a alors :

$$\vec{J}^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle, \quad (3.24a)$$

$$J_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle, \quad (3.24b)$$

où j est entier ou demi-entier et $|m| \leq j$ variant par pas de 1.

3.1.3 Éléments de matrice de \vec{J}

Les états propres, $|j, m\rangle$, du moment cinétique sont supposés être normalisés :

$$\langle j', m' | j, m \rangle = \delta_{j,j'} \delta_{m,m'}. \quad (3.25)$$

Dans cette base, les éléments de matrice de \vec{J}^2 et J_z sont purement diagonaux :

$$\langle j', m' | \vec{J}^2 | j, m \rangle = \hbar^2 j(j+1) \delta_{j,j'} \delta_{m,m'}, \quad (3.26a)$$

$$\langle j', m' | J_z | j, m \rangle = \hbar m \delta_{j,j'} \delta_{m,m'}. \quad (3.26b)$$

On peut alors en déduire les éléments de matrice de J_{\pm} . Pour cela, on part du fait que : $\langle j, m | J_- J_+ | j, m \rangle = \langle j, m | \vec{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z | j, m \rangle = \hbar^2 (j(j+1) - m^2 - m)$. Or, d'après l'équation (3.15) : $J_{\pm} | j, m \rangle = C_{\pm}^{(j,m)} | j, m \pm 1 \rangle$. On en déduit donc que : $|C_{\pm}^{(j,m)}|^2 = \hbar^2 (j(j+1) - m(m \pm 1))$, ce qui détermine ce coefficient à une phase globale près. Par convention, le coefficient est pris comme réel. On procédant de même pour J_+ on en déduit que :

$$J_{\pm} | j, m \rangle = \hbar R_{\pm}(j, m) | j, m \pm 1 \rangle, \quad R_{\pm}(j, m) = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}. \quad (3.27)$$

Par conséquent :

$$\langle j', m' | J_{\pm} | j, m \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \delta_{j,j'} \delta_{m \pm 1, m'}. \quad (3.28)$$

Comme application, considérons le cas où $j = 1/2$. Ce cas correspond au spin de l'électron. On retrouve en particulier les notations introduites dans le chapitre 1 en prenant : $j \equiv s = 1/2$, $m \equiv m_s = \pm 1/2$, $\vec{J}^2 \equiv \vec{S}^2$ et $J_z \equiv S_z$; on a alors : $|S_z; \pm\rangle \equiv |s = 1/2, m_s = \pm 1/2\rangle$. On peut aussi retrouver, à partir des expressions générales (3.26b) et (3.27) la représentation matricielle des composantes d'un opérateur de spin 1/2, introduite au chapitre 2. Quelques manipulations simples conduisent en effet à :

$$S_i \doteq \frac{\hbar}{2} \sigma_i, \quad (3.29)$$

où les σ_i sont les matrices de Pauli :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.30)$$

3.1.4 Nombres quantiques, multiplets et limite semi-classique

Les résultats précédents amènent à un certain nombre de remarques :

- m et j sont des **nombres quantiques** : j est le nombre quantique azimutal ou secondaire ; m le nombre quantique magnétique ou tertiaire.
- A j fixé, l'ensemble des $(2j+1)$ -états, $\{|j, m\rangle\}_{|m| \leq j}$, s'appelle un **multiplet**.
 - $j = 0 \Rightarrow m = 0$: $|0, 0\rangle$ est un singulet.
 - $j = 1/2 \Rightarrow m = \pm 1/2$: $|1/2, \pm 1/2\rangle$ est un doublet.
 - $j = 1 \Rightarrow m = 0, \pm 1$: $|1, m\rangle$ est un triplet.
 - etc...

- La donnée de j et m , valeurs propres associées à \vec{J}^2 et J_z spécifie totalement l'état $|j, m\rangle$. Les observables \vec{J}^2 et J_z forment donc un ECOOC, voir la section 1.2.4, en dehors de tout autre degré de liberté associé à une autre observable pertinente (comme l'hamiltonien du système qui n'a pas été spécifié jusqu'à présent).
A j fixé, le multiplet des $(2j+1)$ -états, $\{|j, m\rangle\}_{|m|\leq j}$, forme un sous-espace dégénéré, noté $\mathcal{E}(j)$ de l'espace des états; nous reviendrons sur ce point plus bas. L'application de J_x et J_y donne un ket d'état appartenant au même sous-espace. Ce sous-espace est donc stable sous l'action de J_x et J_y .
- Il est important de retenir la forme particulière de la valeur propre associée à \vec{J}^2 . Notons que dans la limite des grands nombres quantiques ($j \gg 1$), on a : $j(j+1) \rightarrow j^2$, et l'on retrouve une **limite semi-classique** (valeur propre de \vec{J}^2 égale au carré de j). Pour de petits nombres quantiques, on a par contre : $j(j+1) \neq j^2$, ce qui provient des **fluctuations quantiques**.
- Notons qu'à partir de $\langle j, m | J_{\pm} | j, m \rangle = 0$ on obtient : $\langle J_x \rangle = \langle J_y \rangle = 0$. En moyenne, le moment cinétique est orienté suivant l'axe de quantification : $\langle \vec{J} \rangle = \hbar m \vec{u}_z$. Par contre, il existe des fluctuations quantiques puisque : $\langle J_x^2 \rangle \neq 0$ et $\langle J_y^2 \rangle \neq 0$. L'invariance par rotation du système implique en effet que :

$$\langle J_x^2 \rangle = \langle J_y^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle \vec{J}^2 - J_z^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - m^2). \quad (3.31)$$

D'où :

$$\Delta J_x = \Delta J_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sqrt{j(j+1) - m^2}, \quad (3.32)$$

où $\Delta J_i = \sqrt{\langle J_i^2 \rangle - \langle J_i \rangle^2}$. Remarquons que, pour j fixé, ces fluctuations sont maximales pour les petits nombres quantiques, $m \rightarrow 0$ où $\langle J_z \rangle \rightarrow 0$, et minimales pour les grands nombres quantiques, $|m| \rightarrow j$ où $|\langle J_z \rangle|$ est maximal.

3.1.5 Éléments de matrice des opérateurs de rotation

Des éléments de matrice de \vec{J} , on trouve (pour j fixé) :

$$\mathcal{D}_{m',m}^{(j)}(R_u(\theta)) = \langle j, m' | e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{J} \cdot \vec{u} \theta} | j, m \rangle, \quad (3.33)$$

où $\mathcal{D}^{(j)}$ est une matrice $(2j+1) \times (2j+1)$ et $\mathcal{D}_{m',m}^{(j)}$ un élément de cette matrice. Ces éléments de matrices sont généralement appelés les fonctions de Wigner en l'honneur d'E. G. Wigner qui a eu des contributions pionnières en théorie de la représentation du groupe des rotations en mécanique quantique. Notons que c'est la même valeur de j qui apparaît dans le ket et le bra de l'équation (3.33). En fait, il n'y a pas besoin de considérer les éléments de matrices non-diagonaux vis-à-vis de j puisque ces derniers sont trivialement nuls. Ceci vient du fait que les composantes de \vec{J} , et donc $\mathcal{D}(R)$ lui-même, commutent avec \vec{J}^2 . Donc $\mathcal{D}(R)|j, m\rangle$ est un ket propre de \vec{J}^2 avec la valeur propre $\hbar^2 j(j+1)$. Les rotations ne peuvent donc pas changer la valeur du nombre quantique j .

Dans la littérature, la matrice $\mathcal{D}^{(j)}$ est souvent qualifiée de **représentation irréductible à $(2j+1)$ dimensions** de l'opérateur de rotation $\mathcal{D}(R)$. Ceci signifie qu'une matrice correspondant à un opérateur de rotation quelconque et qui n'est pas caractérisée par une unique valeur de j peut, par un changement de base adapté, s'écrire sous forme bloc diagonale :

$$\begin{pmatrix} \square & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \square & 0 & 0 & 0 & & \\ 0 & & \square & 0 & 0 & & \\ 0 & 0 & 0 & \square & & & \\ 0 & 0 & 0 & & \square & & \\ 0 & 0 & 0 & & & \square & \\ \vdots & & & & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.34)$$

où chaque bloc est une matrice $(2j+1) \times (2j+1)$ dont les éléments sont les $\mathcal{D}_{m',m}^{(j)}$ pour une valeur de j donnée.

Notons que, à j fixé et pour une rotation arbitraire, la matrice $\mathcal{D}^{(j)}$ n'est généralement *pas diagonale*. Ceci implique que l'action de $\mathcal{D}^{(j)}(R)|j, m\rangle$ est une combinaison linéaire de $2j+1$ états indépendants :

$$\mathcal{D}^{(j)}(R)|j, m\rangle = \sum_{m'} |j, m'\rangle \mathcal{D}_{m',m}^{(j)}(R). \quad (3.35)$$

Donnons quelques exemples. Dans le cas où $j = 1$, la matrice $\mathcal{D}(1)$ est une matrice 3×3 tout comme les matrices de rotation dans l'espace ordinaire \mathbb{R}^3 . Dans le cas où $j = 1/2$, la matrice $\mathcal{D}(1/2)$ est une matrice 2×2 que l'on peut exprimer au moyen des matrices de Pauli (3.30).

Pour une valeur de j quelconque mais en supposant, pour simplifier, que $\vec{u} = \vec{u}_z$ auquel cas $\mathcal{D}^{(j)}$ est diagonale, une rotation de 2π est représentée par :

$$\mathcal{D}^{(j)}(R_z(2\pi)) = e^{-\frac{2i\pi}{\hbar} J_z}. \quad (3.36)$$

Pour un moment cinétique entier, $J_z \rightarrow m\hbar$ où $m \in \mathbb{N}$, on a alors :

$$\mathcal{D}^{(j \in \mathbb{N})}(R_z(2\pi)) = \mathbf{1}_{(2j+1) \times (2j+1)}, \quad (3.37)$$

et correspond donc bien à la matrice identité. Toutefois, pour un moment cinétique demi-entier, $J_z \rightarrow m\hbar$ où $m \in \mathbb{N}/2$, on a :

$$\mathcal{D}^{(j \in \mathbb{N}/2)}(R_z(2\pi)) = e^{-i\pi(2n+1)} = -\mathbf{1}_{(2j+1) \times (2j+1)}. \quad (3.38)$$

La différence fondamentale entre une particule de moment cinétique entier et demi-entier est donc que, pour cette dernière, c'est une rotation de 4π qui laisse le système invariant. Notons que, dans le cas des particules de spin demi-entier, le signe $-$ n'affecte ni les probabilités, ni les valeurs moyennes. En effet, le ket transformé est donné par : $|\psi'\rangle = \mathcal{D}^{(j \in \mathbb{N}/2)}(R_z(2\pi))|\psi\rangle$. Or les moyennes d'une observable donnée, disons Ω , tout comme les probabilités, font intervenir le module au carré du ket transformé : $\langle \psi' | \Omega | \psi' \rangle = \langle \psi | \Omega | \psi \rangle$. Le signe $-$ a toutefois pu être mis en évidence au moyen d'expériences subtiles d'interférométrie de neutrons, voir Sakurai Chapitre 3 ainsi que les références citées pour une description de ces expériences.

3.1.6 Retour sur symétrie et dégénérescence

A ce point, revenons brièvement sur le lien entre symétrie et dégénérescence. On considère un système décrit par un hamiltonien H . Soit \mathcal{S} un opérateur unitaire associé à une transformation du système (une rotation ou une translation, par exemple). Comme discuté longuement au chapitre 2, \mathcal{S} est associé à une symétrie de H si ce dernier est invariant sous l'action de \mathcal{S} . Ceci se traduit par le fait que :

$$\mathcal{S}^\dagger H \mathcal{S} = H \quad \Rightarrow \quad [H, \mathcal{S}] = 0. \quad (3.39)$$

Les équations de Heisenberg associées à \mathcal{S} montrent alors que \mathcal{S} est une constante du mouvement. Les nombres quantiques associés à \mathcal{S} sont alors de **bons nombres quantiques**.

Venons en maintenant au lien entre symétrie et dégénérescence. Le fait que $[H, \mathcal{S}] = 0$ implique que H et \mathcal{S} ont une base de kets propres commune. Si $|n\rangle$ est un état propre de H avec la valeur propre $E_n : H|n\rangle = E_n|n\rangle$, alors :

$$H(\mathcal{S}|n\rangle) = \mathcal{S}(H|n\rangle) = E_n(\mathcal{S}|n\rangle). \quad (3.40)$$

Donc $|n\rangle$ et $\mathcal{S}|n\rangle$ ont la même valeur propre E_n . Deux cas se présentent alors :

1. $|n\rangle = e^{i\phi} \mathcal{S}|n\rangle$, où ϕ est une phase globale.
2. $|n\rangle \neq e^{i\phi} \mathcal{S}|n\rangle$.

Le premier cas est trivial : les états sont les mêmes à une phase globale près. Le dernier cas est le plus intéressant puisque dans ce cas les états $|n\rangle$ et $\mathcal{S}|n\rangle$ sont dégénérés.

Considérons le cas particulier des rotations. Pour un système à symétrie sphérique : $[\mathcal{D}(R), H] = 0$, ce qui implique que $[\vec{J}, H] = 0$ et $[\vec{J}^2, H] = 0$. Alors, H , \vec{J}^2 et J_z forment un ECOC. Les états

propres communs à ces opérateurs peuvent alors être notés : $|n, j, m\rangle$ où n est le nombre quantique associé à H . Les arguments ci-dessus montrent alors que tous les états : $\mathcal{D}(R)|n, j, m\rangle$ ont la même énergie. D'après l'équation (3.35) cet état est une combinaison linéaire de $2j+1$ états indépendants :

$$\mathcal{D}^{(j)}(R)|n, j, m\rangle = \sum_{m'} |n, j, m'\rangle \mathcal{D}_{m',m}^{(j)}(R). \quad (3.41)$$

En général, on a bien $\mathcal{D}^{(j)}(R)|n, j, m\rangle \neq |n, j, m\rangle$. Par ailleurs, comme il y a $2j+1$ états $|n, j, m\rangle$ à n et j fixés, on peut toujours s'arranger pour obtenir $2j+1$ combinaisons linéaires différentes. A n et j fixés, on a donc une dégénérescence de $2j+1$ associée à la symétrie sphérique du système. Notons le cas particulier $j=0$ où la dégénérescence est de 1. Dans ce cas : $\mathcal{D}^{(0)}(R)|n, 0, 0\rangle = |n, 0, 0\rangle$ et les états $|n, 0, 0\rangle$ sont qualifiés d'**états sphériques**.

3.1.7 Bilan du cours

- On définit un moment cinétique (orbital ou de spin) par les relations de commutation (3.5).
- Les formules très importantes à connaître sont les équations (3.24) et (3.27). Il faut connaître l'expression des fonctions $R_{\pm}(j, m)$.
- Il faut connaître la représentation matricielle des opérateurs de spin 1/2 en terme des matrices de Pauli (3.30).
- Il faut savoir ce qu'est un multiplet.
- La différence fondamentale entre une particule de moment cinétique entier et demi-entier est que, pour cette dernière, c'est une rotation de 4π (et non 2π) qui laisse le système invariant.

3.1.8 Références

- C. Aslangul : Tome 2, Chapitre 18.
- C. Cohen-Tannoudji [3] : Tome 1, Chapitre 6.
- Messiah [4], Tome 2, Chapitre 8.
- J. J. Sakurai : Chapitre 3 (voir aussi le début du Chapitre 4 pour le lien entre symétrie et dégénérescence).

3.1.9 Questions et petits exercices

1. Montrer l'équation (3.7).
2. Trouver les valeurs propres de σ_x donnée à l'équation (3.30). On suppose qu'un électron est dans l'état $|\psi\rangle = \alpha|1/2, 1/2\rangle + \beta|1/2, -1/2\rangle$. Si S_x est mesuré, quelle est la probabilité de trouver $\hbar/2$?

3.2 Le moment cinétique orbital

Dans cette section on considère une particule sans spin ($s = 0$). On a donc $\vec{J} = \vec{L}$ où $\vec{L} = \vec{R} \times \vec{P}$ est le moment cinétique orbital de composantes L_x , L_y et L_z et \vec{R} et \vec{P} les opérateurs position et impulsion, respectivement.

Suivant les notations du dernier cours (notations d'usage dans la littérature) les équations aux valeurs propres associées au moment cinétique orbital sont données par :

$$\vec{L}^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle, \quad (3.42a)$$

$$L_z |l, m\rangle = \hbar m |l, m\rangle, \quad (3.42b)$$

où, pour le moment, on ne sait pas si l est entier ou demi-entier. Ce que l'on va prouver dans ce cours est que, dans le cas d'un moment cinétique orbital, l ne peut prendre que des valeurs **entières**. Pour cela, on va procéder par une **approche analytique** complémentaire de l'approche algébrique de la dernière section. Cette approche analytique repose sur le fait que l'on connaît l'expression de \vec{L} en fonction de \vec{R} et \vec{P} . On peut donc en déduire sa représentation- q (ou - p) et ainsi déterminer les **équations aux dérivées partielles** associées aux équations (3.42). C'est la résolution de ces équations tenant compte de conditions aux limites appropriées qui conduit à $l \in \mathbb{N}$.

3.2.1 Représentation- q du moment cinétique orbital

En coordonnées cartésiennes : $\vec{L} = \vec{R} \times \vec{P}$, où $\vec{R} = (X, Y, Z)$ et $\vec{P} = -i\hbar(\partial_x, \partial_y, \partial_z)$.

Le moment cinétique joue un rôle crucial dans les problèmes à symétrie sphérique. Il est donc naturel de passer en coordonnées sphériques : $x, y, z \rightarrow r, \theta, \phi$ où $r \in [0, \infty[$, $\theta \in [0, \pi]$ et $\phi \in [0, 2\pi]$. Ainsi :

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta. \quad (3.43)$$

Rappelons par ailleurs que l'élément de volume : $d^3r = r^2 dr d\Omega$ où l'élément d'angle solide est donné par : $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$. Après calculs, les composantes du moment cinétique en coordonnées sphériques sont données par (voir TD) :

$$L_x = i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \phi \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \quad (3.44a)$$

$$L_y = i\hbar \left(-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \quad (3.44b)$$

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (3.44c)$$

En accord avec le fait que \vec{L} est le générateur des rotations, ces expressions montrent que ces opérateurs ne dépendent que de θ et ϕ . Agissant sur une fonction quelconque des coordonnées, ils n'affectent donc que la partie angulaire de cette fonction.

Remarquons que l'expression de L_z peut être justifiée rapidement. On se souviendra de l'expression de l'opérateur de rotation infinitésimal par rapport à l'axe z en fonction du générateur des rotations autour de cet axe :

$$\mathcal{D}(R_z(\delta\phi)) = \mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \delta\phi L_z + \mathcal{O}(\delta\phi^2). \quad (3.45)$$

Par ailleurs, par définition de l'opérateur de rotation par rapport à l'axe z , on a (point de vue actif) :

$$\mathcal{D}(R_z(\delta\phi)) f(r, \theta, \phi) = f(r, \theta, \phi - \delta\phi) \approx f(r, \theta, \phi) - \delta\phi \frac{\partial f(r, \theta, \phi)}{\partial \phi} + \mathcal{O}(\delta\phi^2). \quad (3.46)$$

En identifiant les deux membres, il vient :

$$\mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \delta\phi L_z = \mathbf{1} - \delta\phi \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\forall f), \quad (3.47)$$

d'où l'on déduit l'équation (3.44c). A ce point, on remarque que l'expression obtenue est très similaire à celle de $p_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$, générateur des translations le long de l'axe z .

Au moyen des équations (3.44), on trouve par ailleurs :

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right), \quad (3.48a)$$

$$L_{\pm} = \pm\hbar e^{\pm i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} \pm i \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} \right). \quad (3.48b)$$

On peut montrer que les opérateurs L_x , L_y , L_z et \vec{L}^2 sont des opérateurs hermitiques sur la classe des fonctions 2π -périodiques (voir TD).

3.2.2 Les harmoniques sphériques

Des représentations de \vec{L} et des équations (3.42) nous allons déterminer explicitement la représentation position des états propres $|l, m\rangle$.

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, en présence d'un potentiel central (potentiel à symétrie sphérique) l'équation de Schrödinger est séparable en coordonnées sphériques et la représentation position d'un état stationnaire s'écrit :

$$\langle \vec{r} | n, l, m \rangle = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (3.49)$$

où $|\vec{r}\rangle$ est le ket propre associé à l'opérateur position en coordonnées sphériques et n est un nombre quantique, autre que l et m et généralement qualifié de **nombre quantique principal**, associé à l'énergie du système. Le fait de pouvoir disposer simultanément des trois nombres quantiques n , l et m pour spécifier complètement l'état du système provient de l'invariance par rotation du système. Cette dernière implique que l'hamiltonien H commute avec les composantes de \vec{L} et \vec{L}^2 . Les opérateurs H , \vec{L}^2 et L_z forment donc un ECOC et les états stationnaires sont des états propres communs à ces trois opérateurs. Les états (3.49) sont des **orbitales atomiques**.

Pour la suite, et plus généralement dans le cas des problèmes à symétrie sphérique, il est commode d'isoler la partie angulaire et de considérer le ket de base : $|\hat{n}\rangle = |\theta, \phi\rangle$ associé à une direction. On peut alors définir l'amplitude de probabilité de l'état $|n, l, m\rangle$ d'être dans la direction \hat{n} spécifiée par les angles θ et ϕ :

$$\langle \theta, \phi | l, m \rangle = Y_l^m(\theta, \phi). \quad (3.50)$$

La fonction $Y_l^m(\theta, \phi)$ est une fonction spéciale qui porte le nom d'**harmonique sphérique**.

En projetant les équations aux valeurs propres (3.42) sur un ket de base $|\theta, \phi\rangle$ et en utilisant la représentation position des opérateurs L_z , (3.44c), et \vec{L}^2 , (3.48a), on obtient deux équations aux dérivées partielles :

$$-i \frac{\partial Y_l^m(\theta, \phi)}{\partial\phi} = m Y_l^m(\theta, \phi), \quad (3.51a)$$

$$-\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right) Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (3.51b)$$

A ces deux équations, on peut en ajouter une provenant du fait que les $\{|l, m\rangle\}$ forment une base orthonormée. La relation de normalisation :

$$\langle l', m' | l, m \rangle = \delta_{l',l} \delta_{m',m}, \quad (3.52)$$

alliée à la relation de fermeture :

$$\int d\Omega |\theta, \phi\rangle \langle \theta, \phi| = \mathbf{1}, \quad (3.53)$$

permet d'écrire :

$$\int d\Omega Y_{l'}^{m'*}(\theta, \phi) Y_l^m(\theta, \phi) = \delta_{l',l} \delta_{m',m}. \quad (3.54)$$

Montrons comment ces équations permettent d'obtenir les Y_l^m . Pour cela, on commence par considérer l'harmonique $m = l$. Dans ce cas, on a :

$$L_+ |l, l\rangle = 0, \quad (3.55)$$

qui, au moyen de (3.48b), s'écrit :

$$e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \langle \theta, \phi | l, l \rangle = 0. \quad (3.56)$$

D'après l'équation (3.51a), la dépendance en ϕ des harmoniques sphériques est en $e^{im\phi}$. On peut alors vérifier que la solution de l'équation aux dérivées partielles (3.56) est donnée par :

$$\langle \theta, \phi | l, l \rangle = Y_l^l(\theta, \phi) = C_l e^{il\phi} \sin^l \theta, \quad (3.57)$$

où la constante de normalisation, déterminée par (3.54), est donnée par :

$$C_l = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(2l)!}{4\pi}}. \quad (3.58)$$

Connaissant Y_l^l , on peut, au moyen de l'opérateur d'échelle L_- , déterminer l'harmonique Y_l^{l-1} . De manière générale, connaissant Y_l^m , on détermine Y_l^{m-1} au moyen de l'équation :

$$\begin{aligned} \langle \theta, \phi | l, m-1 \rangle &= \frac{\langle \theta, \phi | L_- | l, m \rangle}{\hbar \sqrt{(l+m)(l-m+1)}} \\ &= \frac{1}{\hbar \sqrt{(l+m)(l-m+1)}} e^{-i\phi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \langle \theta, \phi | l, m \rangle. \end{aligned} \quad (3.59)$$

Ainsi, de proche en proche, on construit tous les Y_l^m pour un l donné. Sans entrer dans le détail des calculs, la solution générale peut s'écrire (pour $m \geq 0$) :

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} e^{im\phi} \frac{1}{\sin^m \theta} \frac{d^{l-m}}{d(\cos \theta)^{l-m}} \sin^{2l} \theta. \quad (3.60)$$

L'harmonique Y_l^{-m} peut alors être obtenue au moyen de la relation :

$$Y_l^{-m}(\theta, \phi) = (-1)^m [Y_l^m(\theta, \phi)]^*, \quad (3.61)$$

que l'on démontrera à la fin de cette section. Quelle que soit la valeur de m , l'équation (3.60) montre que la dépendance en θ des harmoniques sphériques est le produit de $\sin^{|m|} \theta$ par un polynôme de degré $l - |m|$ en $\cos \theta$. Dans le cas particulier où $m = 0$, on a :

$$Y_l^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta), \quad (3.62)$$

où P_l est un polynôme de Legendre. Dans le cas où m est quelconque, le polynôme en $\cos \theta$ peut s'écrire comme un polynôme de Legendre associé, P_l^m (voir les références citées pour en savoir plus).

Venons en maintenant aux conditions aux limites à imposer aux Y_l^m et en particulier à la condition sur la variable angulaire ϕ . Dans le cas de la particule sans spin que l'on considère, une condition naturelle à imposer est qu'une rotation de 2π laisse le système invariant :

$$Y_l^m(\theta, \phi + 2\pi) = Y_l^m(\theta, \phi). \quad (3.63)$$

Cette condition de bord est cruciale puisqu'elle permet à la fonction d'onde du système d'être monovaluée. Par ailleurs, ce type de condition conduit à la quantification du spectre d'un opérateur (ici le moment cinétique). En effet, de la dépendance en ϕ de l'harmonique sphérique on voit que cette condition impose :

$$e^{2i\pi m} = 1 \quad \Rightarrow \quad m \in \mathbb{Z}. \quad (3.64)$$

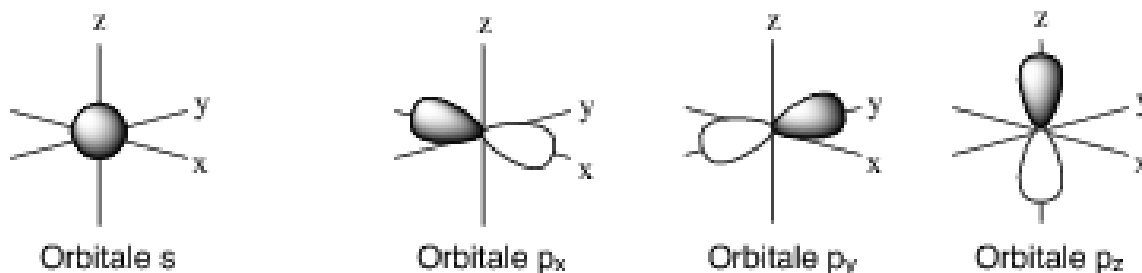


FIGURE 3.1 – Orbitales atomiques s , p_x , p_y et p_z . La colorisation des orbitales renseigne sur le signe de la fonction d'onde de l'électron qui est réelle (source : http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Orbitales_atomiques_s_et_p.pdf?uselang=fr).

Ceci implique donc que :

$$\boxed{\text{moment cinétique orbital : } m \in \mathbb{Z} \Rightarrow l \in \mathbb{N}.} \quad (3.65)$$

Comme anticipé dans la section précédente le spectre du moment cinétique est donc bien discret. Cependant, dans la dernière section nous avons prouvé que, pour un moment cinétique général, \vec{J} , le nombre quantique j pouvait prendre des valeurs entières ou demi-entières. Nous venons de démontrer que, **dans le cas d'un moment cinétique orbital, les valeurs de l ne peuvent être qu'entières**. Ceci est intimement lié à la relation entre moment cinétique orbital et rotations dans l'espace ordinaire.

On en déduit par ailleurs que le cas demi-entier n'a pas d'équivalent classique et correspond à un moment cinétique intrinsèque ou de spin qui n'a rien à voir avec le moment cinétique orbital. Ce moment cinétique intrinsèque peut par ailleurs tout à fait prendre des valeurs entières. On a donc :

$$\boxed{\text{moment cinétique de spin : } m \in \mathbb{Z} \text{ ou } m \in \mathbb{Z}/2 \Rightarrow s \in \mathbb{N} \text{ ou } s \in \mathbb{N}/2.} \quad (3.66)$$

Pour terminer, considérons quelques cas particuliers. Comme on va le voir, le nombre quantique l décrit la géométrie des orbitales (sphère, ...) tandis que le nombre quantique m décrit leur orientation.

Le cas $l = m = 0$ correspond aux états sphériques dont la densité de probabilité ne dépend pas des angles. On a donc que Y_0^0 est une constante. La condition de normalisation implique alors que : $\int d\Omega |Y_0^0|^2 = 1 = |Y_0^0|^2 \int d\Omega = 4\pi |Y_0^0|^2$. On obtient donc :

$$\boxed{Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},} \quad (3.67)$$

où, par convention, la phase est nulle. Ce résultat est en accord avec celui obtenu au moyen de l'équation (3.60). Pour une valeur de n quelconque, l'orbitale atomique $\psi_{n,l=m=0}$ est à symétrie sphérique (orbitale s), voir la Fig. 3.1.

Dans le cas où $l = 1$, la partie angulaire conduit à trois orbitales pour n quelconque : $m = -1, 0, 1$. L'équation (3.60) donne :

$$\boxed{Y_1^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi},} \quad (3.68)$$

où Y_1^0 est réelle tandis que $Y_1^{\pm 1}$ sont complexes. L'orbitale atomique $\psi_{n,l=1,m=0}$ prend la forme de deux haltères et est allongée le long de l'axe z (orbitale p_z). A partir des $Y_1^{\pm 1}$ on peut former deux combinaisons linéaires qui sont réelles, $Y_1^1 \pm Y_1^{-1}$. Cette hybridation conduit à deux orbitales qui ont la même forme que $\psi_{n,l=1,m=0}$ mais où l'une est allongée le long de l'axe x (orbitale p_x) et l'autre le long de l'axe y (orbitale p_y), voir la Fig. 3.1.

Le cas où $l = 2$ conduit à quatre orbitales (orbitales d).

Notons qu'au moyen de combinaisons linéaires des orbitales atomiques on peut former des orbitales hybrides (sp^1 , sp^2 , ...). Ces dernières jouent un rôle crucial dans la formation de liaisons covalentes qui sont des liaisons chimiques dans lesquelles deux atomes partagent deux électrons d'une de leurs couches externes pour former un doublet d'électrons liant les deux atomes. On distingue ces liaisons covalentes des liaisons ioniques où les atomes sont liés par attraction coulombienne.

3.2.3 Quelques propriétés des harmoniques sphériques

Examinons d'abord l'action de l'opérateur de **parité**, Π , sur les harmoniques sphériques. Ces dernières ont une parité bien déterminée. On se souviendra en effet du fait que \vec{L} est un pseudo-vecteur, voir (2.214) :

$$[\Pi, \vec{L}] = 0. \quad (3.69)$$

Or $|l, m\rangle$ est un état propre de \vec{L}^2 et L_z . C'est donc aussi un état propre de Π . **Les harmoniques sphériques, Y_l^m , sont donc des fonctions paires ou impaires.**

Par ailleurs, on a : $[\Pi, L_{\pm}] = 0$. Donc Y_l^m et $Y_l^{m\pm 1}$ ont la même parité. Ceci implique que **la parité de Y_l^m est déterminée par l .** Pour déterminer la parité des Y_l^m il suffit donc de déterminer la parité de Y_l^l .

A ce point, il est utile de se souvenir du fait que la parité correspond à : $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. Du point de vue des variables angulaires ceci correspond à : $\theta \rightarrow \pi - \theta$ et $\phi \rightarrow \phi + \pi$. On a alors :

$$\Pi Y_l^l(\theta, \phi) = Y_l^l(\pi - \theta, \phi + \pi). \quad (3.70)$$

De l'expression de Y_l^l , équation (3.57), on en déduit donc que :

$$\boxed{\Pi Y_l^m(\theta, \phi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \phi)}. \quad (3.71)$$

De même, examinons brièvement l'effet de l'opérateur antiunitaire de **renversement du temps**, Θ , sur une harmonique sphérique. De manière générale, on a :

$$\Theta Y_l^m(\theta, \phi) = [Y_l^m(\theta, \phi)]^* = e^{i\alpha} Y_l^{-m}(\theta, \phi), \quad (3.72)$$

où la dernière égalité provient du fait que la dépendance complexe de l'harmonique est dans le terme $e^{im\phi}$. Il reste donc à déterminer la phase α . Sans entrer dans les détails (voir, par exemple, Aslangul) on peut montrer que $\alpha = m\pi$. On a donc :

$$\boxed{\Theta Y_l^m(\theta, \phi) = [Y_l^m(\theta, \phi)]^* = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \phi)}. \quad (3.73)$$

3.2.4 Bilan du cours

- Le moment cinétique orbital est un cas particulier de moment cinétique possédant une interprétation classique (contrairement au spin).
- En notations de Dirac les états propres du moment cinétique orbital sont donnés par (3.42). En représentation-q, ce sont les harmoniques sphériques (3.50).
- Le résultat crucial de ce chapitre est que pour un moment cinétique orbital, l ne prend que des valeurs entières. Ceci provient du lien entre moment cinétique orbital et rotations dans l'espace ordinaire.
- Il faut connaître l'expression de Y_0^0 .
- Il faut savoir que les Y_l^m ont la parité de l .

3.2.5 Références

- C. Aslangul : Tome 2, Chapitre 18.
- C. Cohen-Tannoudji [3] : Tome 1, Chapitre 6, Complément A₆ et Complément E₇.
- Messiah [4], Tome 2, Chapitre 8.
- J. J. Sakurai : Chapitre 3 (voir aussi le Chapitre 4 pour les propriétés des harmoniques sphériques).

3.3 Composition (addition) des moments cinétiques

L'addition des moments cinétiques a des applications importantes dans de nombreux domaines de la physique moderne : spectroscopie, analyse des collisions en physique nucléaire et des particules. Par ailleurs, l'étude de la composition des moments cinétiques offre une excellente occasion d'illustrer le concept de changement de base en mécanique quantique.

3.3.1 Exemples simples et introduction au produit tensoriel

Avant d'aborder la théorie générale de l'addition des moments cinétiques, nous allons considérer deux exemples simples et importants puisqu'ils sont représentatifs de la manière dont la composition des moments cinétiques peut se présenter : (1) le cas d'une seule particule avec spin : addition d'un moment cinétique orbital et d'un moment cinétique de spin ; (2) le cas de deux particules de spin $1/2$: addition de deux moments cinétiques intrinsèques.

Jusqu'à présent, nous avons considéré d'une part le cas d'une particule de spin $1/2$ en ignorant tous les degrés de liberté, comme la position et l'impulsion, autres que les degrés de liberté de spin et d'autre part des particules dont nous avons tenu compte des degrés de liberté externes (position et impulsion) tout en ignorant tous les degrés de liberté internes (tels que le spin). Une description réaliste d'une particule avec spin se doit de prendre en compte à la fois des degrés de liberté externes et internes. Le ket d'état associé à la particule de spin $1/2$ appartient alors au produit tensoriel de l'espace infini, \mathcal{E}_{orb} , engendré par les kets propres de l'opérateur position, $\{|\vec{r}\rangle\}$ et de l'espace bi-dimensionnel de spin, \mathcal{E}_{int} , engendré par $|s = 1/2, m_s = +1/2\rangle = |+\rangle$ et $|s = 1/2, m_s = -1/2\rangle = |-\rangle$. Explicitement, on a pour l'espace total :

$$\boxed{\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{orb}} \otimes \mathcal{E}_{\text{int}}}, \quad (3.74)$$

où le symbole \otimes désigne le produit tensoriel, et pour le ket de base appartenant à cet espace :

$$\boxed{|\vec{r}, \pm\rangle = |\vec{r}\rangle \otimes |\pm\rangle = |\vec{r}\rangle |\pm\rangle}, \quad (3.75)$$

où l'on a explicité les différentes notations d'usage. Notons que tous les opérateurs agissant dans \mathcal{E}_{orb} commutent avec ceux appartenant à l'espace \mathcal{E}_{int} . C'est le cas du moment cinétique orbital, \vec{L} , et du moment cinétique de spin, \vec{S} :

$$[L_i, S_j] = 0 \quad (\forall i, j). \quad (3.76)$$

Il est alors naturel d'introduire le **moment cinétique total**, \vec{J} :

$$\boxed{\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \vec{L} \otimes \mathbf{1}_{\text{int}} + \mathbf{1}_{\text{orb}} \otimes \vec{S}}, \quad (3.77)$$

où la dernière égalité est la plus précise et fait intervenir les opérateurs identité dans l'espace des degrés de liberté externes et internes, $\mathbf{1}_{\text{orb}}$ et $\mathbf{1}_{\text{int}}$, respectivement. Notons que c'est la compatibilité de \vec{L} et \vec{S} , équation (3.76) qui assure à \vec{J} le statut de moment cinétique. En effet, puisque \vec{L} et \vec{S} sont des moments cinétiques, on a : $[L_i, L_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}L_k$ et $[S_i, S_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}S_k$. Tenant compte de (3.76), on en déduit que :

$$[J_i, J_j] = [L_i + S_i, L_j + S_j] = [L_i, L_j] + [S_i, S_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}(L_k + S_k) = i\hbar\varepsilon_{ijk}J_k. \quad (3.78)$$

L'opérateur \vec{J} est donc bien un moment cinétique. C'est le générateur des rotations dans l'espace \mathcal{E} . Puisque \vec{L} et \vec{S} commutent on peut d'ailleurs écrire :

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(R_{u,\theta}) &= e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{J}\cdot\vec{u}\theta} = \mathcal{D}^{(\text{orb})}(R_{u,\theta}) \otimes \mathcal{D}^{(\text{spin})}(R_{u,\theta}) \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{L}\cdot\vec{u}\theta} \otimes e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{S}\cdot\vec{u}\theta}. \end{aligned} \quad (3.79)$$

Si $|\psi\rangle$ est le ket d'état associé à la particule, la fonction d'onde peut s'écrire :

$$\langle \vec{r}, \pm | \psi \rangle = \psi_{\pm}(\vec{r}), \quad (3.80)$$

où $|\psi_{\pm}(\vec{r})|^2$ est la probabilité de trouver la particule à la position \vec{r} avec la projection du spin selon l'axe de quantification pointant vers le haut ou le bas, respectivement.

Pour la partie orbitale, au lieu des kets de base $|\vec{r}\rangle$, on peut choisir les kets de base $|l, m_l\rangle$ qui sont des kets propres de \vec{L}^2 et L_z avec les valeurs propres $\hbar^2 l(l+1)$ et $\hbar m_l$. Pour la partie de spin, les kets $|\pm\rangle \equiv |s = 1/2, m_s = \pm 1/2\rangle$ sont des kets propres de \vec{S}^2 et S_z avec les valeurs propres $3\hbar^2/4$ et $\pm\hbar/2$, respectivement. Comme nous le verrons dans cette section, nous pouvons aussi choisir des kets de base qui sont des kets propres de \vec{L}^2 , \vec{S}^2 , \vec{J}^2 et J_z . En d'autres termes nous pouvons développer le ket d'état d'une particule avec spin **soit** sur les kets de base qui sont kets propres simultanés de \vec{L}^2 , \vec{S}^2 , L_z et S_z **soit** sur les kets de base qui sont kets propres simultanés de \vec{L}^2 , \vec{S}^2 , \vec{J}^2 et J_z .

Le deuxième exemple concerne deux particules de spin 1/2, par exemple deux électrons, dont on néglige totalement les degrés de liberté orbitaux. Soit \mathcal{E}_1 l'espace des états associé au premier électron et \mathcal{E}_2 celui associé au deuxième électron. L'espace total des états associé au système à deux particules, \mathcal{E} , est l'espace produit tensoriel des espaces à une particule :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2. \quad (3.81)$$

Le spin total est donné par :

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 = \vec{S}_1 \otimes \mathbf{1}_2 + \mathbf{1}_1 \otimes \vec{S}_2, \quad (3.82)$$

où $\mathbf{1}_1$ est l'opérateur identité dans l'espace du premier électron et $\mathbf{1}_2$ celui dans l'espace du deuxième électron. Dans l'espace associé à une particule donnée, chaque opérateur de spin obéit aux relations de commutation usuelles :

$$[S_{1i}, S_{1j}] = i\hbar\varepsilon_{ijk}S_{1k}, \quad [S_{2i}, S_{2j}] = i\hbar\varepsilon_{ijk}S_{2k}. \quad (3.83)$$

Par contre, les opérateurs appartenant à des espaces différents commutent :

$$[S_{1i}, S_{2j}] = 0 \quad (\forall i, j). \quad (3.84)$$

Ceci assure à l'opérateur de spin total d'être un moment cinétique :

$$[S_i, S_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}S_k. \quad (3.85)$$

Notons les valeurs propres associées aux différents opérateurs de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \vec{S}^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 & : & s(s+1)\hbar^2, \\ S_z = S_{1z} + S_{2z} & : & m\hbar, \\ S_{1z} & : & m_1\hbar, \\ S_{2z} & : & m_2\hbar. \end{aligned} \quad (3.86)$$

Encore une fois on peut alors développer le ket d'état correspondant à un état de spin quelconque des deux particules soit sur les kets propres des opérateurs \vec{S}^2 et S_z ou sur les kets propres de S_{1z} et S_{2z} . Ces deux possibilités se présentent comme suit :

1. La représentation $\{m_1, m_2\}$ a pour base les kets propres de S_{1z} et S_{2z} . Pour les deux particules de spin 1/2, il y a quatre kets de base :

$$|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle, \quad (3.87)$$

où la notation abrégée $|+-\rangle$ correspond à $m_1 = 1/2$ et $m_2 = -1/2$ ($s_1 = s_2 = 1/2$ dans tous les cas).

2. La représentation $\{s, m\}$ (ou représentation triplet-singulet) a pour base les kets propres de \vec{S}^2 et S_z . Dans cette représentation, il y a aussi quatre kets de base :

$$|s = 1, m = +1\rangle, |s = 1, m = 0\rangle, |s = 1, m = -1\rangle, |s = 0, m = 0\rangle, \quad (3.88)$$

où les états avec $s = 1$ forment un triplet et l'état $s = 0$ est un singulet.

Les deux ensembles de quatre kets de base sont liés comme suit :

$$|s = 1, m = +1\rangle = |++\rangle, \quad (3.89a)$$

$$|s = 1, m = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle + |-+\rangle), \quad (3.89b)$$

$$|s = 1, m = -1\rangle = |--\rangle, \quad (3.89c)$$

$$|s = 0, m = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - |-+\rangle). \quad (3.89d)$$

L'équation (3.89a) traduit le fait que les deux électrons sont dans un état où leur spin pointe vers le haut ; cette situation ne peut correspondre qu'à $s = 1, m = 1$. On peut obtenir (3.89b) à partir de (3.89a) par application de l'opérateur d'échelle :

$$S_- = S_{1-} + S_{2-}, \quad (3.90)$$

aux deux membres de l'équation (3.89a). Se faisant, nous devons nous souvenir qu'un opérateur associé à l'électron 1 tel que S_{1-} n'affecte que le premier élément de l'état $|++\rangle$, et ainsi de suite. Nous pouvons donc écrire :

$$S_-|s = 1, m = +1\rangle = (S_{1-} + S_{2-})|++\rangle = (S_{1-}|++\rangle) \otimes |+\rangle + |+\rangle \otimes (S_{2-}|++\rangle), \quad (3.91)$$

comme

$$R_-(1, 1)|s = 1, m = 0\rangle = R_-(1/2, 1/2)|-+\rangle + R_-(1/2, 1/2)|+-\rangle. \quad (3.92)$$

De la définition des $R_{\pm}(j, m)$, équation (3.27), on obtient alors bien l'équation (3.89b). De même, on obtient (3.89c) à partir de (3.89b) par application de l'opérateur d'échelle à (3.89b). Finalement, (3.89d) est obtenu en imposant à ce ket d'être orthogonal aux trois autres kets et en particulier à (3.89b). Notons que l'on aurait aussi pu commencer par considérer l'état (3.89d) correspondant aux deux spins pointant vers le bas ; cette situation ne peut correspondre qu'à $s = 1$ et $m = -1$. On peut alors obtenir les autres kets par applications successives de l'opérateur d'échelle :

$$S_+ = S_{1+} + S_{2+}. \quad (3.93)$$

Notons aussi que l'application de S_{\pm} à $|\pm\pm\rangle$ n'engendre aucun nouveau ket puisque $R_{\pm}(1, \pm 1) = R_{\pm}(\pm 1/2, \pm 1/2) = 0$ par définition des $R_{\pm}(j, m)$, équation (3.27).

Notons finalement que les coefficients qui apparaissent dans le membre de droite de (3.89) sont l'exemple le plus simple de **coefficients de Clebsch-Gordan** que l'on discutera un peu plus en détail par la suite. Ces coefficients correspondent aux éléments de la matrice de transformation permettant de passer de la base $\{m_1, m_2\}$ à la base $\{s, m\}$. La composition des moments cinétiques consiste à calculer ces coefficients. Nous y reviendrons plus en détail par la suite.

Dans les exemples ci-dessus, nous avons composé deux moments cinétiques. En général, on a affaire à la composition de N moments cinétiques (par exemple, N particules de spin $1/2$). Il faut alors composer les moments cinétiques deux à deux. Par la suite, on se restreindra donc à l'étude de la composition de deux moments cinétiques. A la fin de cette section on abordera brièvement certaines particularités de la composition de plus de deux moments cinétiques.

3.3.2 Addition de deux moments cinétiques : coefficients de Clebsch-Gordan

On se place dans le cas général de deux moments cinétiques arbitraires \vec{J}_1 et \vec{J}_2 agissant dans des espaces différents \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 . Dans la continuité des exemples simples donnés plus haut, on a :

$$[J_{1i}, J_{1j}] = i\hbar\varepsilon_{ijk}J_{1k}, \quad [J_{2i}, J_{2j}] = i\hbar\varepsilon_{ijk}J_{2k}, \quad (3.94a)$$

$$[J_{1i}, J_{2j}] = 0 \quad (\forall i, j), \quad (3.94b)$$

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 = \vec{J}_1 \otimes \mathbf{1}_2 + \mathbf{1}_1 \otimes \vec{J}_2, \quad (\text{moment cinétique total}), \quad (3.94c)$$

$$[J_i, J_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}J_k. \quad (3.94d)$$

Pour le choix des kets de base, nous avons deux possibilités :

- A- Les opérateurs \vec{J}_1^2 , \vec{J}_2^2 , J_{1z} et J_{2z} forment un ECOC (en dehors de tout autre degré de liberté). On note les kets propres associés à ces opérateurs : $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$. On a :

$$|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle, \quad (3.95)$$

et

$$\vec{J}_i^2 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = \hbar^2 j_i(j_i + 1) |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle, \quad (3.96a)$$

$$J_{iz} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = \hbar m_i |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle, \quad (3.96b)$$

où $i = 1, 2$.

- B- Les opérateurs \vec{J}_1^2 , \vec{J}_2^2 , \vec{J}^2 et J_z forment aussi un ECOC. Remarquons à ce point que s'il est clair que :

$$[\vec{J}^2, J_z] = 0 \quad (3.97)$$

puisque \vec{J}^2 est un opérateur scalaire, on a par contre :

$$[\vec{J}^2, J_{1z}] \neq 0, \quad [\vec{J}^2, J_{2z}] \neq 0. \quad (3.98)$$

A \vec{J}^2 et J_z on ne peut donc pas ajouter les opérateurs J_{1z} et J_{2z} du premier choix. Inversement, aux opérateurs du premier choix, on ne peut ajouter les opérateurs \vec{J}^2 et J_z . Nous avons donc deux ensembles distincts d'observables qui commutent auxquels correspondent deux ensembles distincts de kets de base. Pour ce deuxième choix, on notera les kets de base $|j_1, j_2; j, m\rangle$. Ils satisfont à :

$$\vec{J}_i^2 |j_1, j_2; j, m\rangle = \hbar^2 j_i(j_i + 1) |j_1, j_2; j, m\rangle, \quad (i = 1, 2) \quad (3.99a)$$

$$\vec{J}^2 |j_1, j_2; j, m\rangle = \hbar^2 j(j + 1) |j_1, j_2; j, m\rangle, \quad (3.99b)$$

$$J_z |j_1, j_2; j, m\rangle = \hbar m |j_1, j_2; j, m\rangle, \quad (3.99c)$$

Le point important est qu'il existe une transformation unitaire permettant de passer d'une base à l'autre :

$$|j_1, j_2; j, m\rangle = \sum_{|m_1| \leq j_1} \sum_{|m_2| \leq j_2} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \underbrace{\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m \rangle}_{\text{coefficients de Clebsch-Gordan}}, \quad (3.100)$$

où l'on a utilisé la relation de fermeture :

$$\sum_{|m_1| \leq j_1} \sum_{|m_2| \leq j_2} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2; m_1, m_2| = \mathbf{1}, \quad (3.101)$$

où $\mathbf{1}$ est l'opérateur identité dans l'espace des kets à j_1 et j_2 fixés. Comme anticipé plus haut et souligné dans l'équation (3.100), les éléments de la matrice de passage sont les coefficients de Clebsch-Gordan (CG). Une fois ces coefficients déterminés on peut passer d'une base à l'autre. La composition de deux moments cinétiques consiste donc à déterminer ces coefficients.

Par la suite, on utilisera régulièrement les notations simplifiées :

$$|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \equiv |m_1, m_2\rangle \quad |j_1, j_2; j, m\rangle \equiv |j, m\rangle. \quad (3.102)$$

Les coefficients de CG pourront donc être notés :

$$\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m \rangle \equiv \langle m_1, m_2 | j, m \rangle. \quad (3.103)$$

Notons que d'autres notations sont employées dans la littérature : $C(j_1, j_2, j; m_1, m_2, m)$, $C_{j_1, j_2}(j, m; m_1, m_2)$, ou encore le symbole-3j de Wigner...

3.3.3 Propriétés des coefficients de Clebsch-Gordan

Les coefficients de CG sont nuls sauf si : $m = m_1 + m_2$.

Preuve : $J_z = J_{1z} + J_{2z}$ donc $(J_z - J_{1z} - J_{2z})|j, m\rangle = 0$. En multipliant cette dernière égalité à gauche par $\langle m_1, m_2|$, il vient :

$$(m - m_1 - m_2) \underbrace{\langle m_1, m_2|j, m\rangle}_{\neq 0} = 0 \Rightarrow m = m_1 + m_2. \quad (3.104)$$

Les coefficients de CG sont nuls sauf si : $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$ par pas de 1.

Preuve : Les inégalités découlent de la nature vectorielle de \vec{J} . En effet, puisque : $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$, on a : $\vec{J}^2 = \vec{J}_1^2 + \vec{J}_2^2 + 2\vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2$. Classiquement : $\vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2 = J_1 J_2 \cos \theta$. Dans le cas $\theta = 0$, on a $|\vec{J}| = J_{\max} = J_1 + J_2$. Par contre, dans le cas où $\theta = \pi$, on a : $|\vec{J}| = J_{\min} = |J_1 - J_2|$.

Dans un cadre quantique, on peut se convaincre de la validité de ces inégalités par un argument de comptage d'états. En effet, on peut montrer que si ces inégalités sont satisfaites alors la dimension de l'espace des kets engendré par les $\{|m_1, m_2\rangle\}$ est égale à la dimension de celui engendré par les $\{|j, m\rangle\}$. Puisqu'on travaille à j_1 et j_2 fixés on notera l'espace des kets qui peut être sous-tendu par ces deux bases équivalentes $\mathcal{E}(j_1, j_2)$.

La base $\{|m_1, m_2\rangle\}$ compte $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ états. On a donc : $\dim \mathcal{E}(j_1, j_2) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$.

Dans la base $\{|j, m\rangle\}$: à chaque valeur de j on a $(2j + 1)$ valeurs de m . Supposons que $j_1 > j_2$. D'après les inégalités : $j \in [j_1 - j_2, j_1 + j_2]$. Le nombre d'états est alors donné par :

$$\sum_{j=j_1-j_2}^{j_1+j_2} (2j + 1) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = \dim \mathcal{E}(j_1, j_2). \quad (3.105)$$

Quelle que soit la base considérée, on a bien : $\dim \mathcal{E}(j_1, j_2) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$.

Par convention, les coefficients de CG sont réels.

On a donc : $\langle j, m|m_1, m_2\rangle = \langle m_1, m_2|j, m\rangle^* = \langle m_1, m_2|j, m\rangle$. La matrice associée est donc orthogonale.

Relations d'orthogonalité dans $\mathcal{E}(j_1, j_2)$:

Dans la base $\{|m_1, m_2\rangle\}$, on a la relation de fermeture : $\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |m_1, m_2\rangle \langle m_1, m_2| = \mathbf{1}$ où $\mathbf{1}$ est l'opérateur identité dans $\mathcal{E}(j_1, j_2)$ qui est à $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ dimensions. On en déduit donc que :

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \langle j', m'|m_1, m_2\rangle \langle m_1, m_2|j, m\rangle = \delta_{j',j} \delta_{m',m}. \quad (3.106)$$

Dans la base $\{|j, m\rangle\}$, on a la relation de fermeture : $\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{m=-j}^j |j, m\rangle \langle j, m| = \mathbf{1}$ où $\mathbf{1}$ est toujours l'opérateur identité dans $\mathcal{E}(j_1, j_2)$. On en déduit donc que :

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{m=-j}^j \langle m'_1, m'_2|j, m\rangle \langle j, m|m_1, m_2\rangle = \delta_{m'_1, m_1} \delta_{m'_2, m_2}. \quad (3.107)$$

3.3.4 Méthode pratique de composition de deux moments cinétiques

Dans la continuité des exemples simples du premier paragraphe, nous présentons maintenant une "méthode pratique" de composition de deux moments cinétiques \vec{J}_1 et \vec{J}_2 , c'est-à-dire de calcul des coefficients de CG. Dans toute la suite, j_1 et j_2 sont fixés. Pour un j donné, le problème consiste alors à exprimer les $(2j + 1)$ états $\{|j, m\rangle\}$ en fonction des états $\{|m_1, m_2\rangle\}$ en tenant compte des contraintes d'orthonormalité et du fait que $m = m_1 + m_2$ et $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$.

On commence par considérer le multiplet de j maximal : $j = j_1 + j_2$. Ce multiplet compte $(2j + 1)$ états où : $m = -j_1 - j_2, -j_1 - j_2 + 1, \dots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2$. Au sein de ce multiplet on

considère l'état de m maximum : $m = j_1 + j_2$. A l'état : $|j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2\rangle$, correspond alors un **unique** état $|m_1 = j_1, m_2 = j_2\rangle$, soit :

$$\boxed{|j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2\rangle = |m_1 = j_1, m_2 = j_2\rangle.} \quad (3.108)$$

De manière équivalente, le coefficient de CG correspondant à cette décomposition est égal à l'unité :

$$\langle j_1, j_2 | j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2 \rangle = 1. \quad (3.109)$$

Les autres états de ce multiplet s'obtiennent alors par applications successives de l'opérateur d'échelle :

$$J_- = J_{1-} + J_{2-}. \quad (3.110)$$

Ainsi, appliqué à l'état (3.108), cet opérateur permet d'obtenir l'état de $j = j_1 + j_2$ et $m = j_1 + j_2 - 1$. En effet, l'équation : $J_- |j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2\rangle = (J_{1-} + J_{2-}) |m_1 = j_1, m_2 = j_2\rangle$, peut s'écrire : $R_-(j_1 + j_2, j_1 + j_2) |j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2 - 1\rangle = R_-(j_1, j_1) |m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2\rangle + R_-(j_2, j_2) |m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1\rangle$. De la définition des $R_-(j, m)$, équation (3.27), on a : $R_-(j, j) = \sqrt{2j}$. On obtient donc :

$$\boxed{|j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2 - 1\rangle = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1\rangle.} \quad (3.111)$$

De manière équivalente, les coefficients de CG correspondant à cette décomposition sont donnés par :

$$\langle j_1 - 1, j_2 | j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2 - 1 \rangle = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}}, \quad \langle j_1, j_2 - 1 | j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2 - 1 \rangle = \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}}. \quad (3.112)$$

On peut alors, par application de J_- au ket (3.111), obtenir le ket $|j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2 - 2\rangle$ et ainsi de suite. On applique donc J_- $(2j + 1)$ fois. Le dernier ket du multiplet est donné par :

$$\boxed{|j = j_1 + j_2, m = -j_1 - j_2\rangle = |m_1 = -j_1, m_2 = -j_2\rangle,} \quad (3.113)$$

et est de nouveau unique.

Remarques : on aurait tout aussi bien pu partir de l'état (3.113) et obtenir les autres états du multiplet par applications successives de J_+ . Par ailleurs, on peut vérifier que $J_+ |j, j\rangle = 0$ et $J_- |j, -j\rangle = 0$, puisque : $R_+(j, j) = R_-(j, -j) = 0$.

On passe ensuite au multiplet suivant : $j = j_1 + j_2 - 1$. De nouveau, au sein de ce multiplet, on considère l'état de m maximum : $m = j_1 + j_2 - 1$. Des propriétés des coefficients de CG, il est facile de voir que cet état ne peut se décomposer que sur deux kets de la base $\{|m_1, m_2\rangle\}$: les kets $|m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2\rangle$ et $|m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1\rangle$ qui sont les seuls compatibles avec la contrainte : $m = m_1 + m_2 = j_1 + j_2 - 1$. On a donc : $|j = j_1 + j_2 - 1, m = j_1 + j_2 - 1\rangle = \alpha |m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2\rangle + \beta |m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1\rangle$. Par ailleurs, cet état doit être orthogonal à (3.111). Ceci permet donc de fixer de manière quasi-unique, c'est-à-dire à une phase globale près, les coefficients α et β :

$$\boxed{|j = j_1 + j_2 - 1, m = j_1 + j_2 - 1\rangle = \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2\rangle - \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1\rangle.} \quad (3.114)$$

Les autres états du multiplet $j = j_1 + j_2 - 1$ se déduisent de (3.114) par applications successives de l'opérateur J_- . Notons que dans le cas particulier : $j_1 = j_2 = 1/2$, les équations (3.108), (3.111), (3.113) et (3.114) redonnent bien les équations (3.89).

Notons enfin que l'approche présentée ci-dessus est à contraster des approches systématiques basées sur des **équations de récurrences**. Donnons la forme de ces équations. Elles s'obtiennent à partir de :

$$J_{\pm} |j_1, j_2; j, m\rangle = (J_{1\pm} + J_{2\pm}) \sum_{m_1} \sum_{m_2} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m \rangle. \quad (3.115)$$

En explicitant l'action des J_{\pm} ainsi que de $J_{1\pm}$ et $J_{2\pm}$ sur les kets et en projetant le résultat sur le ket $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$, on obtient l'équation :

$$R_{\pm}(j, m)\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m \pm 1 \rangle = R_{\pm}(j_1, m_1 \mp 1)\langle j_1, j_2; m_1 \mp 1, m_2 | j_1, j_2; j, m \rangle + R_{\pm}(j_2, m_2 \mp 1)\langle j_1, j_2; m_1, m_2 \mp 1 | j_1, j_2; j, m \rangle. \quad (3.116)$$

Cette équation est une équation de récurrence entre les coefficients de CG. Alliée à la condition de normalisation elle permet de déterminer tous les coefficients à un facteur de phase global près. Nous reviendrons brièvement sur cette équation au prochain paragraphe. Pour des questions de temps, nous ne discuterons pas davantage de la méthode de résolution de ces équations. Le lecteur intéressé pourra consulter à ce propos le Chapitre 3 de Sakurai ou encore un complément du Cohen-Tannoudji cité à la fin de cette section.

3.3.5 Théorème d'addition et composition de plus de deux moments cinétiques

Pour résumer cette section, lorsque l'on additionne **2** moments cinétiques on a le "théorème d'addition" suivant :

Théorème d'addition : dans l'espace $\mathcal{E}(j_1, j_2)$ de dimension $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$, les valeurs de j sont : $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$, par pas de 1. Pour chaque valeur de j , il existe **un et un seul** multiplet de $(2j + 1)$ états $\{|j, m\rangle\}$ où $m = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j$.

Ainsi, en composant deux spin 1/2 on obtient bien un unique triplet et un unique singulet, équations (3.89).

On peut passer de la base des $\{|m_1, m_2\rangle\}$ à la base des $\{|j, m\rangle\}$ au moyen de l'équation (3.100). Inversement :

$$|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle \equiv |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{|m|\leq j} |j_1, j_2; j, m\rangle \underbrace{\langle j_1, j_2; j, m | j_1, j_2; m_1, m_2 \rangle}_{\text{coefficients de Clebsch-Gordan}}, \quad (3.117)$$

où les coefficients de la décomposition sont les coefficients de Clebsch-Gordan. Voyons comment ces résultats se transcrivent au niveau de la représentation des opérateurs de rotation agissant sur (3.117). Rappelons que $\mathcal{D}^{(j_1)}$ et $\mathcal{D}^{(j_2)}$ sont des représentations irréductibles du groupe des rotations à, respectivement, $(2j_1 + 1)$ et $(2j_2 + 1)$ dimensions. Tout ce que l'on dira par la suite est valable pour une rotation d'axe et angle quelconque que l'on ne précisera pas pour simplifier les notations. Le théorème d'addition peut alors s'exprimer par le fait que :

$$\mathcal{D}^{(j_1)} \otimes \mathcal{D}^{(j_2)} = \mathcal{D}^{(|j_1-j_2|)} \oplus \mathcal{D}^{(|j_1-j_2|+1)} \oplus \dots \oplus \mathcal{D}^{(j_1+j_2-1)} \oplus \mathcal{D}^{(j_1+j_2)}. \quad (3.118)$$

Autrement dit, la représentation produit tensoriel : $\mathcal{D}^{(j_1)} \otimes \mathcal{D}^{(j_2)}$ est **réductible** et se décompose en une somme directe des représentations irréductibles $\mathcal{D}^{(j)}$ avec $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$. Dans le cas de deux spins 1/2, on a ainsi :

$$\mathcal{D}^{(1/2)} \otimes \mathcal{D}^{(1/2)} = \mathcal{D}^{(1)} \oplus \mathcal{D}^{(0)}. \quad (3.119)$$

De même, dans le cas de deux moments cinétiques 1, on peut montrer que :

$$\mathcal{D}^{(1)} \otimes \mathcal{D}^{(1)} = \mathcal{D}^{(0)} \oplus \mathcal{D}^{(1)} \oplus \mathcal{D}^{(2)}. \quad (3.120)$$

Comme anticipé au début de cette section, tout ce qui a été dit au sujet de la composition de deux moments cinétiques se généralise à la composition de N moments cinétiques : $\vec{J} = \sum_{k=1}^N \vec{J}_k = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 + \dots + \vec{J}_N$. Pour cela on compose les moments cinétiques deux à deux. On commence par composer $\vec{J}_1 + \vec{J}_2 = \vec{J}_{12}$, puis $\vec{J}_{12} + \vec{J}_3 = \vec{J}_{123}$, et ainsi de suite. Dans le cas de plus de deux moments cinétiques, il faut cependant prendre garde au fait que le théorème d'addition ne s'applique plus : les multiplets ne sont plus forcément uniques. On peut alors généraliser l'équation

(3.118) en spécifiant, au moyen d'un entier n_j la multiplicité du multiplet j . Ainsi, la composition de 3 moments cinétiques peut formellement s'écrire :

$$\mathcal{D}^{(j_1)} \otimes \mathcal{D}^{(j_2)} \otimes \mathcal{D}^{(j_3)} = \oplus_j n_j \mathcal{D}^{(j)}. \quad (3.121)$$

Considérons à ce propos la composition de trois spins $1/2$. L'espace des états est à : $2^3 = 8$ dimensions. La composition de ces trois moments cinétiques ne peut conduire qu'à deux types de multiplets : quadruplet et doublet. S'ils étaient uniques ceci conduirait à 6 états seulement. En fait, on peut montrer que le doublet est deux fois dégénéré et donc on retrouve bien les 8 états du système. On peut donc écrire :

$$\mathcal{D}^{(1/2)} \otimes \mathcal{D}^{(1/2)} \otimes \mathcal{D}^{(1/2)} = \mathcal{D}^{(3/2)} \oplus 2\mathcal{D}^{(1/2)}. \quad (3.122)$$

Il est instructif de refaire le même exercice dans le cas de trois spins 1. Dans ce cas on a :

$$\mathcal{D}^{(1)} \otimes \mathcal{D}^{(1)} \otimes \mathcal{D}^{(1)} = \mathcal{D}^{(0)} \oplus 3\mathcal{D}^{(1)} \oplus 2\mathcal{D}^{(2)} \oplus \mathcal{D}^{(3)}. \quad (3.123)$$

3.3.6 Bilan du cours

- Il est impératif de comprendre la notion de produit tensoriel et les exemples simples donnés au début de cette section.
- Il faut connaître la méthode pratique de composition de deux moments cinétiques. Il faut savoir ce qu'est un coefficient de Clebsch-Gordan.
- Dans le cas de la compositions de plus de deux moments cinétiques, les multiplets obtenus ne sont plus forcément uniques.

3.3.7 Références

- C. Aslangul : Tome 2, Chapitre 18.
- C. Cohen-Tannoudji [3] : Tome 2, Chapitre 10 et Compléments A et B.
- Messiah [4], Tome 2, Chapitre 8.
- J. J. Sakurai : Chapitre 3.

3.3.8 Questions et petits exercices

1. Pour deux moment cinétiques quelconques \vec{J}_1 et \vec{J}_2 et en utilisant les propriétés du produit tensoriel, montrer que le moment cinétique total $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$ satisfait bien aux relations de commutation caractéristiques d'un moment cinétique.
2. Composition de deux spins $1/2$: faire tous les calculs menant aux équations (3.89).
3. Vérifier que les opérateurs \vec{J}_1^2 , \vec{J}_2^2 , J_{1z} et J_{2z} forment un ECOC.
4. Vérifier que les opérateurs \vec{J}_1^2 , \vec{J}_2^2 , \vec{J}^2 et J_z forment aussi un ECOC.
5. Trouver les multiplets (et leur dégénérescence) obtenus par composition de 3 moments cinétiques de spin $1/2$. Vérifier la validité de (3.120).
6. Trouver les multiplets (et leur dégénérescence) obtenus par composition de 3 moments cinétiques de spin $1/2$. Vérifier la validité de (3.122).
7. Même exercice dans le cas de trois spins 1. Vérifier la validité de (3.123).

3.4 Théorème de Wigner-Eckart, règles de sélection et théorème de projection

3.4.1 Opérateurs scalaires, vectoriels et tensoriels

- Nous avons déjà fait la distinction entre opérateurs scalaires et vectoriels, voir (2.162) et (2.168) :
- un opérateur scalaire S est invariant par rotation : $[S, \vec{J}] = 0$, où le moment cinétique \vec{J} est le générateur des rotations.
 - un opérateur vectoriel \vec{V} se transforme (en moyenne) comme un vecteur classique : $V_i \rightarrow \sum_j R_{ij} V_j$ où R est la matrice de rotation, d'où : $[V_i, J_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} V_k$.

En physique classique on définit un tenseur $T_{ijk\dots}$ en généralisant la transformation $V_i \rightarrow \sum_j R_{ij} V_j$. Classiquement, sous l'action d'une rotation un tenseur se transforme ainsi comme :

$$T_{ijk\dots} \rightarrow \sum_{i'} \sum_{j'} \sum_{k'} \dots R_{ii'} R_{jj'} R_{kk'} \dots T_{i'j'k'\dots} \quad (\text{classique}). \quad (3.124)$$

Le rang d'un tenseur correspond au nombre de ses indices (tenseur de rang 0 : scalaire, tenseur de rang 1 : vecteur, ...). Par défaut, le tenseur est défini dans un repère cartésien d'origine O et de base $\vec{e} = (\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$. C'est donc un **tenseur cartésien**.

Exemple simple : le tenseur de rang 2, $T_{ij} = U_i V_j$, correspond au produit dyadique de 2 vecteurs (tenseurs cartésiens de rang 1) \vec{U} et \vec{V} . Chaque vecteur ayant 3 composantes, le tenseur T_{ij} en a : $3 \times 3 = 9$.

Le problème avec les tenseurs cartésiens est qu'ils sont **réductibles**, c'est-à-dire qu'ils peuvent se décomposer en objets qui se transforment de manière différente sous l'action du groupe des rotations. On peut ainsi écrire :

$$U_i V_j = \frac{\vec{U} \cdot \vec{V}}{3} \delta_{ij} + \frac{U_i V_j - U_j V_i}{2} + \left(\frac{U_i V_j + U_j V_i}{2} - \frac{\vec{U} \cdot \vec{V}}{3} \delta_{ij} \right). \quad (3.125)$$

Or :

- $\vec{U} \cdot \vec{V}$ est un scalaire invariant par translation (1 composante).
- $U_i V_j - U_j V_i$ est un tenseur antisymétrique (vecteur à 3 composantes indépendantes).
- le dernier terme est un tenseur symétrique à trace nulle (5 composantes indépendantes).

Au total, la décomposition (3.125) conduit au bon nombre de composantes :

$$\boxed{3 \times 3 = 1 + 3 + 5.} \quad (3.126)$$

On remarque alors que le nombre de composantes associé à chaque terme de la décomposition est égal à la multiplicité des harmoniques sphériques de : $l = 0$ (1 composante), $l = 1$ (3 composantes) et $l = 2$ (5 composantes). Ceci suggère que le tenseur cartésien de rang 2 a été **décomposé** en tenseurs qui se transforment comme des harmoniques sphériques avec $l = 0, 1, 2$. Le tenseur cartésien a ainsi été décomposé en **tenseurs sphériques irréductibles**. Cette décomposition peut d'ailleurs s'interpréter dans le cadre de la composition de deux moments cinétiques 1 dont le résultat est donné par l'équation (3.120). On peut maintenant interpréter ce résultat comme la décomposition du produit dyadique de deux tenseurs de rang 1 en tenseurs irréductibles (les \mathcal{D} sont des représentations irréductibles du groupe des rotations).

Exemple : soit \vec{r} un vecteur de composantes cartésiennes x, y et z . Soit $Y_l^m(\theta, \phi)$ une harmonique sphérique où les angles θ et ϕ donnent la direction du vecteur \vec{r} et sont reliés à ses composantes cartésiennes au moyen de : $x = r \sin \theta \cos \phi$, $y = r \sin \theta \sin \phi$ et $z = r \cos \theta$. Le vecteur \vec{r} étant un tenseur cartésien de rang 1, on peut le décomposer sur les harmoniques sphériques de $l = 1$. Pour le montrer, il suffit d'utiliser les équations (3.68) que l'on peut écrire :

$$Y_1^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}, \quad Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{\sin \theta e^{i\phi}}{\sqrt{2}} = \mp \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x \pm iy}{\sqrt{2}r}.$$

On obtient alors :

$$x = -\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \frac{r}{\sqrt{2}} (Y_1^1 - Y_1^{-1}), \quad y = i\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \frac{r}{\sqrt{2}} (Y_1^1 + Y_1^{-1}), \quad z = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^0. \quad (3.127)$$

Inversement, les combinaisons linéaires des coordonnées cartésiennes qui s'expriment simplement en fonction des harmoniques sphériques sont données par :

$$r_0 = z, \quad r_{\pm 1} = \mp \frac{x \pm iy}{\sqrt{2}}. \quad (3.128)$$

Les composantes $r_{0,\pm 1}$ sont les **composantes standard** de \vec{r} .

Dans le cas d'un vecteur \vec{V} quelconque de composantes cartésiennes V_x , V_y et V_z , les composantes standard du tenseur irréductible associé à \vec{V} sont liées aux harmoniques $Y_{l=1}^{m=q}(\vec{V})$ où $q = 0, \pm 1$ et sont données par :

$$\boxed{T_0^{(1)} = V_z, \quad T_{\pm 1}^{(1)} = \mp \frac{V_x \pm iV_y}{\sqrt{2}}.} \quad (3.129)$$

Dans le cas d'un tenseur de rang k quelconque, le tenseur sphérique à $2k + 1$ composantes associé est noté $T_q^{(k)}$ où $q = -k, -k + 1, \dots, k - 1, k$ et est donné (à une constante de normalisation près) par les $Y_{l=k}^{m=q}$. Ces tenseurs sphériques (ou irréductibles) ont des propriétés bien déterminées sous l'action du groupe des rotations : $T^{(0)}$ est un scalaire, $T^{(1)}$ un vecteur, etc ...

Passons maintenant à la mécanique quantique. On généralise alors la transformation (2.164) :

$$\mathcal{D}(R)^\dagger V_i \mathcal{D}(R) = \sum_j R_{ij} V_j, \quad (3.130)$$

pour les composante cartésienne d'un opérateur vectoriel, par la relation :

$$\boxed{\mathcal{D}(R)^\dagger T_q^{(k)} \mathcal{D}(R) = \sum_{q'=-k}^{+k} \mathcal{D}_{qq'}^{(k)}(R) T_{q'}^{(k)},} \quad (3.131)$$

où $\mathcal{D}_{qq'}^{(k)}(R)$ est l'élément de matrice de $\mathcal{D}(R)$ entre les états $|l = k, m = q'\rangle$ et $|l = k, m = q\rangle$: $\mathcal{D}_{qq'}^{(k)}(R) = \langle kq | \mathcal{D}(R) | kq' \rangle$, où k est fixé. C'est à partir de (3.130) que nous avons trouvé la relation (2.168) définissant les opérateurs vectoriels. Au moyen de (3.131), on peut montrer que cette relation se généralise en :

$$\boxed{\begin{aligned} [J_z, T_q^{(k)}] &= \hbar q T_q^{(k)}, & [J_\pm, T_q^{(k)}] &= \hbar R_\pm(k, q) T_{q\pm 1}^{(k)} \\ \text{où } J_\pm &= J_x \pm iJ_y \text{ et } R_\pm(k, q) = \sqrt{k(k+1) - q(q\pm 1)}. \end{aligned}} \quad (3.132)$$

À partir de ce résultat, on retrouve bien les relations de commutation du moment cinétique avec un opérateur scalaire dans le cas où $k = q = 0$, (2.162), et avec un opérateur vectoriel dans le cas où $k = 1$ et $q = 0, \pm 1$, (2.168).

3.4.2 Éléments de matrice d'opérateurs tensoriels (théorème de Wigner-Eckart et règles de sélection)

Il est important pour les applications de la mécanique quantique (par exemple : l'interaction d'un atome avec un champ électromagnétique, voir les chapitres qui suivent) de savoir calculer les éléments de matrice d'observables dans la base des états propres du moment cinétique. En général, ces calculs sont compliqués. Toutefois, ces derniers se simplifient dans le cas des opérateurs tensoriels sphériques. Pour ces opérateurs, on peut même d'emblée obtenir des informations sur les éléments de matrice qui sont nuls et ceux qui ne le sont pas. Ce sont les **règles de sélection**. Ces règles

sont intimement liées aux propriétés des coefficients de Clebsch-Gordan et donc à la composition des moments cinétiques.

Exemple : un exemple trivial de règle de sélection est donné par les coefficients de CG eux-mêmes. Des propriétés de ces coefficients, on a en effet : $\langle m_1, m_2 | j, m \rangle = 0$ sauf si $m = m_1 + m_2$ et $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$.

Dans le cas général, on a la règle de sélection :

$$\boxed{\langle \alpha'; j', m' | T_q^{(k)} | \alpha; j, m \rangle = 0 \quad \text{sauf si } m' = m + q,} \quad (3.133)$$

où α est un indice collectif qui désigne les nombres quantiques associés aux degrés de liberté autres que ceux du moment cinétique. Cette identité se vérifie facilement dans le cas trivial où $T_q^{(k)} = \mathbf{1}$ qui est un opérateur scalaire, $q = 0$. Dans ce cas, on retrouve l'orthonormalité des $|j, m\rangle$.

Preuve : partant de la relation de commutation (3.132), on a :

$$\langle \alpha'; j', m' | [J_z, T_q^{(k)}] - \hbar q T_q^{(k)} | \alpha; j, m \rangle = 0 = ((m' - m)\hbar - \hbar q) \langle \alpha'; j', m' | T_q^{(k)} | \alpha; j, m \rangle. \quad (3.134)$$

On a donc bien : $\langle \alpha'; j', m' | T_q^{(k)} | \alpha; j, m \rangle \neq 0$ pour $m' = m + q$.

On peut alors énoncer le **théorème de Wigner-Eckart** : les éléments de matrice d'opérateurs tensoriels sphériques entre les états propres du moment cinétique satisfont à :

$$\boxed{\langle \alpha'; j', m' | T_q^{(k)} | \alpha; j, m \rangle = \langle j, k; m, q | j, k; j', m' \rangle \langle \alpha'; j' || T^{(k)} || \alpha; j \rangle,} \quad (3.135)$$

où $\langle j, k; m, q | j, k; j', m' \rangle$ est un coefficient de CG qui encode les règles de sélection et $\|T^{(k)}\|$ la norme de l'opérateur tensoriel (qui ne dépend pas de q et dont l'élément de matrice ne dépend pas de m et m').

Remarques :

- concernant les notations, le coefficient de CG qui apparait dans (3.132) peut être comparé au coefficient $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m \rangle$ dans les notations des sections précédentes. Le coefficient $\langle j, k; m, q | j, k; j', m' \rangle$ correspond alors à l'addition de $j_1 = j$ et $j_2 = k$ pour obtenir j' . Des propriétés des coefficients de CG on en déduit donc que : $m' = m + q$ et $|j - k| \leq j' \leq j + k$ en accord avec les règles de sélection.
- le coefficient de CG qui apparait dans (3.132) ne dépend pas de $T_q^{(k)}$ ni des autres degrés de liberté α . Il ne fait qu'encoder les règles de sélection. Toute la dépendance en m et m' est dans ce coefficient.
- toute la dépendance dans les autres degrés de liberté est dans $\langle \alpha'; j' || T^{(k)} || \alpha; j \rangle$. C'est le terme qui reste à calculer après évaluation des coefficients de CG (qui sont tabulés).

Preuve : en suivant Sakurai, un élément de preuve du théorème de Wigner-Eckart peut être donné en partant de l'équation (3.132) :

$$\langle \alpha'; j', m' | [J_{\pm}, T_q^{(k)}] | \alpha; j, m \rangle = \hbar R_{\pm}(k, q) \langle \alpha'; j', m' | T_{q \pm 1}^{(k)} | \alpha; j, m \rangle. \quad (3.136)$$

En explicitant l'action des J_{\pm} sur les kets, on obtient l'équation suivante :

$$\begin{aligned} R_{\mp}(j', m') \langle \alpha'; j', m' \mp 1 | T_q^{(k)} | \alpha; j, m \rangle &= R_{\pm}(j, m) \langle \alpha'; j', m' | T_q^{(k)} | \alpha; j, m \pm 1 \rangle & (3.137) \\ &+ R_{\pm}(k, q) \langle \alpha'; j', m' | T_{q \pm 1}^{(k)} | \alpha; j, m \rangle. & (3.138) \end{aligned}$$

La substitution $j' \rightarrow j$, $m' \rightarrow m$, $j \rightarrow j_1$, $m \rightarrow m_1$, $k \rightarrow j_2$ et $q \rightarrow m_2$ permet de voir que cette équation a la même forme que l'équation de récurrence entre les coefficients de CG (3.116). Les deux équations de récurrence sont de la forme $\sum_j a_{ij} x_j = 0$, *i.e.*, des équations du premier ordre linéaires et homogènes de mêmes coefficients a_{ij} . Or lorsque l'on a deux équations $\sum_j a_{ij} x_j = 0$ et $\sum_j a_{ij} y_j = 0$, les x_j et y_j sont proportionnels : $x_j = c y_j$ où c est un coefficient universel. En identifiant le coefficient de

CG $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 \mp 1 | j_1, j_2; j, m \rangle$ de l'équation (3.116) avec $\langle \alpha'; j', m' | T_{q\pm 1}^{(k)} | \alpha; j, m \rangle$ ceci permet donc de conclure que :

$$\langle \alpha'; j', m' | T_{q\pm 1}^{(k)} | \alpha; j, m \rangle = (\text{constante universelle indépendante de } m, q \text{ et } m') \langle j, k; m, q \mp 1 | j, k; j', m' \rangle, \quad (3.139)$$

ce qui conduit bien au théorème.

Exemple : soit $S = T_0^{(0)}$ un opérateur scalaire pour lequel $k = q = 0$. On a alors : $\langle \alpha'; j', m' | S | \alpha; j, m \rangle = \langle j, 0; m, 0 | j, 0; j', m' \rangle \langle \alpha'; j' || S || \alpha; j \rangle$. Or : $\langle j, 0; m, 0 | j, 0; j', m' \rangle = \delta_{m, m'} \delta_{j, j'}$ ce qui correspond à $\Delta m = m' - m = 0$ et $\Delta j = j' - j = 0$. On en déduit alors que, pour tout opérateur scalaire :

$$\langle \alpha'; j', m' | S | \alpha; j, m \rangle = \delta_{m, m'} \delta_{j, j'} \langle \alpha'; j' || S || \alpha; j \rangle, \quad (3.140)$$

où il reste à évaluer $\langle \alpha'; j' || S || \alpha; j \rangle$ pour un S donné.

Exemple : soit \vec{V} un opérateur vectoriel (par exemple, l'opérateur position \vec{R}) de composantes standard V_q , pour lequel $k = 1$ et $q = 0, \pm 1$. On a alors : $\langle \alpha'; j', m' | V_q | \alpha; j, m \rangle = \langle j, 1; m, q | j, 1; j', m' \rangle \langle \alpha'; j' || V_q || \alpha; j \rangle$. Or : $\langle j, 1; m, q | j, 1; j', m' \rangle = 0$ sauf si $m' = m + q$ et $|j - 1| \leq j' \leq j + 1$ soit : $j' = j, j \pm 1$. Ceci correspond à : $\Delta m = m' - m = 0, \pm 1$ et $\Delta j = j' - j = 0, \pm 1$.

3.4.3 Théorème de projection et application

Ce théorème est très utile en pratique. Il concerne le cas où $T_q^{(k)}$ est un tenseur de rang 1 (un opérateur vectoriel) et permet de calculer les éléments de matrice de cet opérateur au sein d'un multiplet donné : $j' = j$. Dans ce cas, on peut montrer que :

$$\langle \alpha'; j, m' | \vec{V} | \alpha; j, m \rangle = \frac{\langle \alpha'; j, m | \vec{J} \cdot \vec{V} | \alpha; j, m \rangle}{\hbar^2 j(j+1)} \langle \alpha'; j, m' | \vec{J} | \alpha; j, m \rangle, \quad (3.141)$$

où \vec{J} est le moment cinétique. L'idée à retenir est donc que, au sein d'un multiplet donné, les éléments de matrice de tout opérateur vectoriel sont proportionnels à ceux de \vec{J} (que l'on peut calculer facilement). Le coefficient de proportionnalité fait intervenir l'opérateur scalaire qui correspond à la projection de \vec{V} sur \vec{J} (et dont l'élément de matrice reste à calculer).

Une application importante du théorème de projection porte sur l'évaluation du facteur de Landé d'une particule de moment cinétique orbital l et moment cinétique de spin s . Supposons que cette particule soit un électron dont on garde le spin s quelconque (on pourra, à la fin du calcul prendre $s = 1/2$). Cette particule porte un moment magnétique :

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2m} (\vec{L} + g_e \vec{S}), \quad (3.142)$$

où, en bon accord avec les expériences (voir le premier cours) on prendra $g_e = 2$ dans la suite. On définit alors le facteur de Landé comme :

$$\langle \alpha'; j, m' | \vec{\mu} | \alpha; j, m \rangle = g_{j,l,s} \frac{e}{2m} \langle \alpha'; j, m' | \vec{J} | \alpha; j, m \rangle. \quad (3.143)$$

En utilisant le théorème de projection et après calculs, on peut montrer que :

$$g_{j,l,s} = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}. \quad (3.144)$$

Notons que dans le cas d'une particule sans spin, $s = 0$, on a : $j = l$ et donc $g_{l,l,0} = 1$ ce qui correspond au cas classique où le rapport gyromagnétique est donné par : $\gamma_{cl} = e/(2m)$. Par contre, pour une particule de spin $1/2$ dans un état sphérique $l = 0$ on retrouve bien le fait que : $\gamma_e = e/m$ (voir le premier cours).

3.4.4 Bilan du cours

- Le théorème de Wigner-Eckart permet d'exprimer les éléments de matrice d'un tenseur sphérique dans la base du moment cinétique en fonction d'un coefficient de Clebsch-Gordan et d'une norme. Le coefficient de Clebsch-Gordan encode des règles de sélection.
- Le théorème de projection est un cas particulier du théorème de Wigner-Eckart qui s'applique aux opérateurs vectoriels au sein d'un multiplet donné.

3.4.5 Références

- C. Aslangul : Tome 2, Chapitre 18.
- C. Cohen-Tannoudji [3] : Tome 2, Chapitre 10, Complément D.
- Messiah [4], Tome 2, Chapitre 8.
- J. J. Sakurai : Chapitre 3.

3.4.6 Questions et petits exercices

1. En utilisant le théorème de projection, montrer que $g_{j,l,s}$ est donné par l'équation (3.144).

Chapitre 4

Potentiel central

4.1 Introduction

L'importance du potentiel central a déjà été soulignée à maintes reprises dans les derniers chapitres. L'objectif de ce chapitre est de présenter l'équation de Schrödinger associée à une particule plongée dans un tel potentiel (en dimension d'espace supérieure à un) et de résoudre cette équation dans certains cas particuliers.

À toutes fins utiles, rappelons qu'un potentiel central $V(r)$ est un potentiel qui ne dépend que de la distance $r = \|\vec{r}\|$ de la particule au centre du repère et non de sa direction. Un tel potentiel peut apparaître lorsque, en l'absence de toute anisotropie, on étudie un problème de deux particules de masses m_1 et m_2 en interaction, voir le paragraphe 2.2.1. Le mouvement du centre de masse est une translation uniforme. Le mouvement relatif correspond à celui d'une particule de masse réduite : $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, d'énergie potentielle $V(r)$. Un tel potentiel dérive d'une force dite centrale : $\vec{F} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}} V(r) = -\partial_r V(r) \vec{e}_r$, c'est-à-dire parallèle à \vec{r} . En mécanique classique, ceci entraîne la conservation du moment cinétique orbital : $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ (théorème du moment cinétique). L'hamiltonien (classique) général associé à une particule dans un potentiel central peut alors s'écrire (au moyen de la masse réduite) :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r) \quad \text{où l'espace est } \mathbb{R}^3. \quad (4.1)$$

Citons quelques exemples importants de potentiels centraux :

- la particule libre dans \mathbb{R}^3 :

$$V(r) = 0. \quad (4.2)$$

- le puits sphérique de largeur a :

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{pour } r < a, \\ 0 & \text{pour } r > a. \end{cases} \quad (4.3)$$

- l'oscillateur harmonique de pulsation ω :

$$V(r) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2. \quad (4.4)$$

- l'atome d'hydrogène (interaction coulombienne entre un électron de charge $e < 0$ et un noyau de charge $-Ze$) :

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad e^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (4.5)$$

En mécanique quantique :

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2\mu} + V(R), \quad (4.6)$$

où \vec{P} et \vec{R} sont des opérateurs et R est la norme de \vec{R} , $R^2 = \vec{R}^2$. Cet hamiltonien est à symétrie sphérique puisque : $[\vec{P}^2, L_i] = 0$ et $[\vec{R}^2, L_i] = 0, \forall i$. Le hamiltonien commute donc avec toutes les composantes de \vec{L} qui est le générateur des rotations : $[H, L_i] = 0, \forall i$. On retrouve donc bien, une nouvelle fois, que \vec{L} est une constante du mouvement. En choisissant l'axe z comme axe de quantification, on a que les opérateurs H, L_z et \vec{L}^2 forment un ECOC. Il existe donc une base d'états propres commune à ces trois opérateurs. Comme anticipé au paragraphe 3.2.2 l'invariance par rotation implique que ces états stationnaires soient séparables en coordonnées sphériques (voir plus bas) et indexés par trois nombres quantiques :

$$\langle \vec{r} | E, l, m \rangle = \psi_{E,l,m}(\vec{r}) = R_{E,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (4.7)$$

où le nombre quantique associé à H a été noté E en toute généralité (on réservera la notation n aux états liés). La dépendance angulaire est tout entière contenue dans l'harmonique sphérique qui a été étudiée au chapitre 3. Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à la partie radiale $R_{E,l}(r)$.

Naïvement, ce problème semble se réduire à un problème à une dimension : $R_{E,l}(r)$ tout comme $V(r)$ ne dépend que d'une seule variable r . Cependant, cette dernière varie entre 0 (exclu) et $+\infty$ (exclu). On a donc **un problème sur \mathbb{R}_+** . Cette subtilité va jouer un rôle important dans la suite. Elle impose d'emblée deux conditions aux limites :

$$\text{conditions aux limites : en } r \rightarrow 0 \text{ et en } r \rightarrow +\infty . \quad (4.8)$$

Notons que :

- la condition en $r \rightarrow 0$ permet de sélectionner les solutions physiques. Cette condition n'existe pas pour un problème unidimensionnel (sur \mathbb{R} ou $1D$). Comme on le verra par la suite, les solutions que l'on obtiendra présenteront des différences fondamentales par rapport au cas purement $1D$. Le cas $D > 1$ est en général plus compliqué. A ce propos, il est important de garder en mémoire certains résultats du cas $1D$ (puits carré, marche, ...) étudiés en Licence pour mieux apprécier les particularités du cas $D > 1$.
- la condition en $r \rightarrow +\infty$ conduit *éventuellement* à la quantification de la théorie ; l'existence ou non d'états liés dépendant bien entendu de la forme de $V(r)$ (particule libre, oscillateur harmonique, atome d'hydrogène, ...).

4.2 L'équation radiale

Partons de :

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2\mu} + V(R), \quad (4.9)$$

où les opérateurs \vec{P} et \vec{R} ont trois composantes (espace \mathbb{R}^3). En représentation-q : $\vec{P} = -i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{r}}$ si bien que $\vec{P}^2 = -\hbar^2\Delta_{\vec{r}}$, où Δ est le laplacien. Afin d'exploiter la symétrie sphérique du potentiel il est utile de passer en coordonnées sphériques et d'exprimer l'énergie cinétique, c'est-à-dire le laplacien, dans ce système de coordonnées. Il se trouve qu'il existe un lien important entre l'opérateur \vec{L}^2 , qui est une constante du mouvement, et la partie angulaire du laplacien :

$$-\hbar^2\Delta = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{r^2}. \quad (4.10)$$

On peut s'en convaincre en remplaçant \vec{L}^2 par son expression en représentation-q, équation (3.48a). Ceci donne bien le laplacien en coordonnées sphériques. En représentation-q, l'énergie cinétique peut alors s'écrire :

$$T = \frac{\vec{P}^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2}. \quad (4.11)$$

En présence du potentiel, on peut donc écrire l'hamiltonien comme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r). \quad (4.12)$$

On a alors à résoudre l'équation aux valeurs propres : $H\psi = E\psi$, *i.e.*, trouver E et ψ pour un potentiel donné. C'est le fait que toute la dépendance angulaire soit dans \vec{L}^2 qui permet à la fonction d'onde, $\psi \equiv \psi(r, \theta, \phi)$, d'être *séparable* et de s'écrire : $\psi(\vec{r}) = R_E(r)f(\theta, \phi)$ où $f(\theta, \phi)$ doit être une fonction propre de \vec{L}^2 qui contient toute la dépendance angulaire. On doit donc avoir : $f(\theta, \phi) \equiv Y_l^m(\theta, \phi)$ si bien que l'on retrouve la forme (4.7) pour les états stationnaires.

Au final, l'équation aux valeurs propres se réduit à la résolution d'une équation angulaire et d'une **équation radiale** :

$$\begin{aligned} H\psi &= E\psi, & \psi_{E,l,m}(\vec{r}) &= R_{E,l}(r)Y_l^m(\theta, \phi), \\ \vec{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) &= \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi), \\ L_z Y_l^m(\theta, \phi) &= \hbar m Y_l^m(\theta, \phi), \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R_{E,l}(r) &+ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} R_{E,l}(r) + V(r) R_{E,l}(r) = E R_{E,l}(r). \end{aligned}$$

Les harmoniques sphériques ont été étudiées au chapitre 3. Dans la suite de ce chapitre on s'intéressera à l'équation radiale. Dans cette dernière, on peut absorber le terme d'énergie cinétique provenant de \vec{L}^2 dans un potentiel effectif :

$$\boxed{V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}.} \quad (4.13)$$

Le second terme dépend du nombre quantique azimutal l et croît avec l . Il correspond à une barrière centrifuge (potentiel répulsif pour $l \neq 0$). L'équation radiale peut alors s'écrire :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R_{E,l}(r) + V_{\text{eff}}(r) R_{E,l}(r) = E R_{E,l}(r). \quad (4.14)$$

Selon le potentiel étudié, il sera parfois commode d'introduire une fonction radiale $u(r)$ telle que :

$$u(r) = r R(r). \quad (4.15)$$

L'équation angulaire ne change pas et l'équation radiale devient :

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u_{E,l}(r)}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) u_{E,l}(r) = E u_{E,l}(r).} \quad (4.16)$$

Sous cette forme, l'équation radiale est encore plus semblable au cas unidimensionnel. On a toutefois affaire à un problème sur \mathbb{R}_+ si bien que toutes les équations données ci-dessus ne sont valables que pour $r > 0$. La limite $r \rightarrow 0$ doit être prise avec soin et l'on s'en occupera au prochain paragraphe.

Notons enfin que tous les résultats ci-dessus peuvent être généralisés à une dimension D quelconque. Il suffit pour cela d'utiliser l'expression de la partie radiale du laplacien dans la dimension D en question et, pour la fonction $u(r)$, d'utiliser : $u(r) = r^{(D-1)/2} R(r)$ à la place de (4.15). Rappelons à ce propos, qu'en coordonnées hypersphériques (dimension D quelconque), le laplacien est donné par :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{D-1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \vec{L}^2, \quad (4.17)$$

où la partie angulaire du laplacien a été toute entière absorbée dans l'opérateur \vec{L}^2 .

4.3 Propriétés des solutions et conditions aux limites

Considérons l'équation radiale (4.16). La fonction $u(r)$ dont elle est solution conduit à des fonctions d'ondes de la forme :

$$\psi_{E,l,m}(\vec{r}) = \frac{u_{E,l}(r)}{r} Y_l^m(\theta, \phi). \quad (4.18)$$

On se propose ici d'examiner quelques propriétés de ces états stationnaires.

Puisque $r = \|\vec{r}\|$ ne change pas par parité, ces états ont la parité de Y_l^m :

- pour l pair : état pair,
- pour l impair : état impair.

Ces états doivent en principe être normalisés. Les harmoniques sphériques le sont déjà. Reste à examiner la normalisabilité de la partie radiale. On distingue deux cas :

- cas d'un spectre discret (état lié) :

$$\int_0^\infty dr r^2 \int d\Omega |\psi_E|^2 = \int_0^\infty dr |u_E(r)|^2 = 1, \quad (4.19)$$

- cas d'un spectre continu (état non-lié) :

$$\int_0^\infty dr u_E^*(r) u_{E'}(r) = \delta(E - E'). \quad (4.20)$$

Par ailleurs, l'équation différentielle (4.16) n'a de sens que si l'on se donne des conditions aux limites. Si le potentiel admet des états liés, la quantification du spectre émerge de la condition : $\lim_{r \rightarrow \infty} u(r) = 0$. La condition en $r \rightarrow 0$ permet quant à elle de sélectionner les solutions physiques. Comme on l'a vu plus haut, l'équation (4.16) n'est valable que pour $r > 0$. En $r = 0$ il existe une barrière de potentielle infranchissable (infinie). Une condition naturelle à adjoindre à l'équation (4.16) est donc :

$$\boxed{\lim_{r \rightarrow 0} u(r) = 0.} \quad (4.21)$$

Donnons quelques précisions sur le comportement de $u(r)$ au voisinage de l'origine. Soit $u(r) \sim r^\alpha$ lorsque $r \rightarrow 0$. A l'aide de l'équation (4.16) on obtient :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \alpha(\alpha - 1) r^{\alpha-2} + \frac{\hbar^2}{2\mu} l(l+1) r^{\alpha-2} + r^2 V(r) r^{\alpha-2} = r^2 E r^{\alpha-2}. \quad (4.22)$$

En divisant cette équation par $r^{\alpha-2}$ et en prenant la limite $r \rightarrow 0$, il vient :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \alpha(\alpha - 1) + \frac{\hbar^2}{2\mu} l(l+1) + \lim_{r \rightarrow 0} (r^2 V(r)) = 0. \quad (4.23)$$

Dans la suite, nous considérerons les potentiels qui sont tels que :

$$\boxed{\lim_{r \rightarrow 0} (r^2 V(r)) = 0.} \quad (4.24)$$

Ceux-ci incluent le potentiel constant, l'oscillateur harmonique et l'atome d'hydrogène (mais pas les potentiels décroissant en $1/r^2$ ou plus rapidement). Lorsque cette condition est satisfaite, l'exposant α est universel (indépendante du potentiel) et entièrement déterminé par le nombre quantique l . On obtient en effet l'équation : $\alpha(\alpha - 1) = l(l+1)$ qui admet deux solutions : $\alpha = 1 + l$ et $\alpha = -l < 0$. La condition (4.21) élimine l'exposant négatif ce qui conduit à : $\alpha = 1 + l$. Donc :

$$\boxed{u(r) \sim r^{1+l} \quad \text{pour tous les potentiels tels que } \lim_{r \rightarrow 0} (r^2 V(r)) = 0.} \quad (4.25)$$

La dépendance en l vient de la barrière centrifuge. Plus l est grand, plus la barrière est élevée et plus $u(r)$ tend rapidement vers 0 lorsque $r \rightarrow 0$.

A ce point, revenons à la fonction $R(r) = u(r)/r$. Le résultat ci-dessus montre que $R(r) \sim r^l$ lorsque $r \rightarrow 0$. On peut alors distinguer deux cas :

- les états sphériques ($l = 0$) : $R(r \rightarrow 0) \sim \text{constante} (\neq 0)$,
- les autres états ($l \neq 0$) : $R(r \rightarrow 0) \rightarrow 0$.

Ces résultats impliquent que, pour les états non-sphériques ($l \neq 0$), l'existence d'une barrière centrifuge infinie à l'origine impose à la densité électronique, $|\psi_{E,l \neq 0}|^2 \sim |R_{E,l \neq 0}|^2$, de s'annuler à l'origine. Un état sphérique peut par contre avoir une densité non nulle à l'origine.

Pour clore cette section, examinons rapidement ce qui se passe lorsque $r \rightarrow \infty$. Dans ce cas : $V(r) \rightarrow 0$ et $l(l+1)/r^2 \rightarrow 0$ si bien que le potentiel effectif devient négligeable. Dans cette approximation, l'équation (4.16) devient :

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} u(r). \quad (4.26)$$

On obtient donc :

— pour $E > 0$ (états non-liés ou états de diffusion) :

$$u(r) = Ae^{ikr} + Be^{-ikr} \quad (k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}), \quad (4.27)$$

— pour $E < 0$ (états liés) :

$$u(r) = A'e^{-\kappa r} \quad (\kappa = \sqrt{\frac{2\mu|E|}{\hbar^2}}), \quad (4.28)$$

qui satisfait à la condition $\lim_{r \rightarrow \infty} u(r) = 0$ conduisant à la quantification du spectre.

A partir de ces résultats, on obtient facilement la fonction $R(r) = u(r)/r$. Ainsi, dans le cas des états non-liés : $R(r) \approx \frac{1}{r} (Ae^{ikr} + Be^{-ikr})$ qui correspond à une onde plane sphérique.

4.4 Bilan du cours

- L'importance du potentiel central vient du fait que c'est un potentiel à symétrie sphérique qui conduit à la conservation du moment cinétique. Le potentiel constant, l'oscillateur harmonique et l'atome d'hydrogènes sont des potentiels centraux.
- Pour un potentiel central, la fonction d'onde associée à une particule est séparable : $\psi_{E,l,m}(\vec{r}) = R_{E,l}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$. Toute la dépendance angulaire est dans les harmoniques sphériques :

$$\vec{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi), \quad L_z Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \phi). \quad (4.29)$$

- La fonction $R_{E,l}(r)$ est la fonction radiale qui satisfait à l'équation radiale :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R_{E,l}(r) + V_{\text{eff}}(r) R_{E,l}(r) = E R_{E,l}(r) \quad (r \in \mathbb{R}_+), \quad (4.30)$$

où le potentiel effectif contient une barrière centrifuge (4.13). A cette équation, on doit adjoindre une condition en $r \rightarrow \infty$ ainsi qu'une condition à l'origine. Cette dernière est donnée par :

$$\lim_{r \rightarrow 0} |rR(r)| = 0. \quad (4.31)$$

Pour les potentiels tels que : $\lim_{r \rightarrow 0} (r^2 V(r)) = 0$, on a : $R(r) \sim r^l$ pour $r \rightarrow 0$.

- A la place de la fonction $R(r)$ on peut utiliser (dans \mathbb{R}^3) la fonction : $u(r) = rR(r)$ qui satisfait à :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u_{E,l}(r)}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) u_{E,l}(r) = E u_{E,l}(r) \quad (r \in \mathbb{R}_+). \quad (4.32)$$

Pour cette fonction, la condition à l'origine est donnée par :

$$\lim_{r \rightarrow 0} u(r) = 0. \quad (4.33)$$

Pour les potentiels tels que : $\lim_{r \rightarrow 0} (r^2 V(r)) = 0$, on a : $u(r) \sim r^{1+l}$ pour $r \rightarrow 0$.

4.5 Références

- C. Aslangul, Tome 2, Chapitre 19.
- C. Cohen-Tannoudji et al. : Tome 1, Chapitre 7.
- A. Messiah, Tome 1, Chapitre 9.
- J. J. Sakurai et Jim Napolitano, Chapitre 3.

4.6 Applications

Dans certains cas, l'équation radiale peut être résolue **exactement**. Ces cas sont rares et leur étude est donc précieuse. Dans cette section nous aborderons le cas de la particule libre et celui de l'atome d'hydrogène. L'oscillateur harmonique sera traité en TD.

4.6.1 Potentiel et quantification du spectre

Avant de se lancer dans la résolution de l'équation radiale, il est impératif de voir si, pour un potentiel donné, le spectre est discret et/ou continu. Des cours de Licence, on se souviendra que, pour un potentiel admettant un minimum que l'on notera $V_m = \min(V(r))$, on doit avoir, en mécanique quantique :

$$E > V_m = \min(V(r)). \quad (4.34)$$

L'inégalité stricte est d'importance cruciale puisqu'elle conduit aux fluctuations de point zéro qui n'ont pas d'équivalent classique. Par ailleurs :

- si $\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = \infty$, le mouvement de la particule est borné par le potentiel quelle que soit son énergie. La particule est donc dans un état lié et le spectre en énergie est entièrement discret.
- si $\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0$ et $V_m < 0$: la particule est dans un état-lié pour $E < 0$ (partie discrète du spectre) et non-lié pour $E > 0$ (continuum d'états).

Comme exemple simple, considérons le cas d'un oscillateur harmonique unidimensionnel : $V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$, pour lequel : $V_m = 0$. Puisque $\lim_{x \rightarrow \infty} V(x) = \infty$ ce potentiel n'admet que des états liés. On sait d'ailleurs que le spectre de cet oscillateur est donné par : $E_n = \hbar \omega (n + 1/2)$ où $n \in \mathbb{N}$. Ceci permet de vérifier que : $E_n > V_m = 0, \forall n$. Ainsi, même dans l'état fondamental ($n = 0$) la particule n'est jamais au repos. L'énergie $E_0 = \hbar \omega / 2 > 0$ est l'énergie de point zéro de la particule.

4.6.2 La particule libre dans \mathbb{R}^3 (ondes planes sphériques)

Dans ce cas : $V(r) = 0$ et le spectre est entièrement continu : $E > 0$.

4.6.2.1 L'équation radiale pour la particule libre

L'équation (4.16) s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(R''(r) + \frac{2}{r} R'(r) \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} R(r) = E R(r). \quad (4.35)$$

Il est commode d'introduire la variable sans dimension $\rho \equiv kr$, où $k \in \mathbb{R}$ permet de paramétrer l'énergie : $E = \hbar^2 k^2 / (2\mu) > 0$. Notons $v(\rho) \equiv R(r)$. L'équation précédente peut alors s'écrire :

$$v''(\rho) + \frac{2}{\rho} v'(\rho) + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) v(\rho) = 0. \quad (4.36)$$

A ce point, il est utile d'introduire une fonction $f(\rho)$ telle que : $v(\rho) = f(\rho)/\sqrt{\rho}$. Après ce changement de variable l'équation radiale s'écrit :

$$\boxed{f''(\rho) + \frac{1}{\rho} f'(\rho) + \left(1 - \frac{(l+1/2)^2}{\rho^2} \right) f(\rho) = 0.} \quad (4.37)$$

Cette équation différentielle est l'**équation différentielle de Bessel**. Ses solutions sont les **fonctions de Bessel** (ici de première espèce) notées $J_{\pm(l+1/2)}(\rho)$. En toute généralité :

$$f(\rho) = A \underbrace{J_{l+1/2}(\rho)}_{\text{régulière } \rho \rightarrow 0} + B \underbrace{J_{-l-1/2}(\rho)}_{\text{diverge } \rho \rightarrow 0}. \quad (4.38)$$

Afin d'éliminer la solution qui diverge lorsque $\rho \rightarrow 0$ on pose : $B = 0$. La fonction radiale est donc donnée par :

$$R_{k,l}(r) = C_{k,l} \frac{J_{l+1/2}(kr)}{\sqrt{kr}}, \quad (4.39)$$

où $C_{k,l}$ est une constante de normalisation. On peut aussi exprimer cette solution au moyen des **fonctions de Bessel sphériques** :

$$j_l(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{J_{l+1/2}(kr)}{\sqrt{kr}}. \quad (4.40)$$

Ceci conduit à :

$$R_{k,l}(r) = C'_{k,l} j_l(kr). \quad (4.41)$$

Examinons quelques cas particuliers en commençant par les états sphériques pour lesquels $l = 0$. Dans ce cas : $J_{1/2}(x) = \sqrt{2/\pi} \sin x / \sqrt{x}$, soit : $j_0(x) = \sin x / x \rightarrow 1$ lorsque $x \rightarrow 0$. On obtient donc :

$$R_{k,l=0}(r) \approx C_{k,0} \frac{\sin(kr)}{kr} \xrightarrow{r \rightarrow 0} C_{k,0} \neq 0. \quad (4.42)$$

On retrouve donc le fait que, dans le cas $l = 0$, la densité électronique à l'origine, $|R_{k,l=0}|^2$, est non-nulle. Ceci est dû au fait qu'il n'y a pas de barrière centrifuge pour $l = 0$.

Considérons maintenant le cas $l \gg 1$. Dans ce cas : $J_{l+1/2}(kr) \approx (kr)^{l+1/2} \rightarrow 0$ lorsque $r \rightarrow 0$. On obtient alors :

$$R_{k,l \gg 1}(r) \approx C'_{k,l} (kr)^l \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0. \quad (4.43)$$

Pour $l \neq 0$, il y a une barrière infinie à l'origine ; on retrouve donc bien que la densité électronique y est nulle.

4.6.2.2 Ondes planes sphériques et ondes planes

En tenant compte de la partie angulaire, l'état stationnaire d'une particule libre dans \mathbb{R}^3 est donné par :

$$\psi_{k,l,m}(\vec{r}) = R_{k,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi). \quad (4.44)$$

Exprimée en coordonnées sphériques, cette fonction n'est rien d'autre qu'une **onde plane sphérique**. C'est une fonction propre de H_0 , \vec{L}^2 et L_z qui eux-mêmes forment un ECOG (H_0 désigne l'hamiltonien de la particule libre).

Notons que l'onde plane s'écrit usuellement en coordonnées cartésiennes :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = C e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (4.45)$$

où C est une constante de normalisation. Sous cette forme, elle est fonction propre des composantes de l'impulsion P_x , P_y et P_z . Ces derniers forment aussi un ECOG. Par contre, les opérateurs \vec{L} et \vec{P} sont incompatibles en mécanique quantique.¹ On se retrouve donc avec deux bases distinctes : celle des ondes planes avec l'ECOC P_x , P_y et P_z ; et celle des ondes planes sphériques avec l'ECOC H_0 , \vec{L}^2 et L_z . Clairement, les deux types d'ondes planes sont équivalentes et il existe une transformation, *i.e.*, un changement de base, permettant de passer de l'une à l'autre. L'incompatibilité entre \vec{L} et \vec{P} s'exprime alors par le fait qu'une onde plane (état d'impulsion bien définie) correspond à une superposition linéaire d'une infinité d'ondes planes sphériques (superposition d'états correspondant à tous les moments cinétiques possibles) :

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} C_{k,l} j_l(kr) Y_l^m(\theta, \phi). \quad (4.46)$$

1. L'opérateur \vec{P} étant un opérateur vectoriel, on a : $[L_i, P_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} P_k$.

Selon le problème considéré, on peut choisir de travailler avec les ondes planes ou les ondes planes sphériques. La relation ci-dessus permet de passer d'un cas à l'autre. Une autre relation utile (en particulier en théorie de la diffusion) est donnée par :

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta), \quad (4.47)$$

où P_l est un polynôme de Legendre.

4.6.3 L'atome d'hydrogène (et atomes hydrogénoïdes)

Dans le cas du potentiel de Coulomb, le potentiel effectif qui entre dans l'équation radiale est donné par :

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Z e^2}{r}, \quad (4.48)$$

où Z est le numéro atomique. L'introduction de ce facteur permet de couvrir le cas des atomes hydrogénoïdes, c'est-à-dire les atomes ne possédant qu'un électron mais où le noyau a une charge Z . Ainsi, $Z = 1$ dans le cas de l'hydrogène, $Z = 2$ pour l'hélium He^+ (ionisé une fois), $Z = 3$ pour le lithium Li^{2+} (ionisé deux fois) etc... Pour un état sphérique ($l = 0$) ce potentiel est purement attractif : $\lim_{r \rightarrow 0} V_{\text{eff}}(r) = -\infty$. Ceci conduit à une densité électronique non-nulle à l'origine : $|R_{k,l=0}(r \rightarrow 0)|^2 \neq 0$. Pour les états de $l \neq 0$, la barrière centrifuge conduit à une forte répulsion au voisinage de l'origine : $\lim_{r \rightarrow 0} V_{\text{eff}}(r) = +\infty$. La densité électronique doit donc y être nulle : $|R_{k,l \neq 0}(r \rightarrow 0)|^2 = 0$.

Dans le cas général ($l > 0$), le potentiel effectif possède un minimum situé à une distance r_{\min} du noyau. Cette dernière est donnée par :

$$\left. \frac{dV_{\text{eff}}(r)}{dr} \right|_{r=r_{\min}} = 0 \quad \Rightarrow \quad r_{\min} = \frac{l(l+1)}{Z} \tilde{a}_0, \quad (4.49)$$

où :

$$\tilde{a}_0 \stackrel{\text{d\'ef}}{=} \frac{\hbar^2}{\mu e^2}, \quad (4.50)$$

est le rayon de Bohr réduit (qui s'exprime en fonction de la masse réduite). Le minimum du potentiel est alors donné par :

$$V_m = V_{\text{eff}}(r_{\min}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{Z^2}{l(l+1) \tilde{a}_0^2} \quad (l > 0). \quad (4.51)$$

Remarquons que ce cas correspond à $\lim_{r \rightarrow \infty} V_{\text{eff}}(r) = 0$ et $V_m < 0$. Le spectre admet donc des états liés. On distinguera en particulier :

- le cas $-|V_m| < E < 0$: le spectre est discret,
- le cas $E > 0$: le spectre est continu.

Dans la suite on s'intéressera aux états liés (le cas des états non-liés sera traité dans le chapitre sur la diffusion). Notons que l'on ne tient pas compte dans ce chapitre du spin de l'électron (nous y reviendrons au prochain chapitre).

4.6.3.1 L'équation radiale de l'atome d'hydrogène

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, il est commode de partir de l'équation (4.16) pour $u(r)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} u''(r) + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Z e^2}{r} \right) u(r) = E u(r). \quad (4.52)$$

Examinons la solution $u(r)$ dans deux cas limites. D'après la théorie générale de la dernière section, le potentiel de Coulomb satisfait à la condition $\lim_{r \rightarrow 0} (r^2 V(r)) = 0$. On sait donc que $u(r) \sim r^{1+l}$ lorsque $r \rightarrow 0$. En revanche, pour $r \rightarrow \infty$ la fonction d'onde de l'état lié (rappelons que l'on

ne considère dans cette section que le cas $E < 0$ doit décroître exponentiellement, *c.f.*, (4.28) : $u(r) \sim e^{-\kappa r}$ où :

$$\kappa = \sqrt{\frac{2\mu|E|}{\hbar^2}}. \quad (4.53)$$

Une solution générale qui interpole ces deux cas limites peut alors s'écrire : $u(r) = r^{1+l} e^{-\kappa r} f(r)$, où la fonction $f(r)$ reste à déterminer. Il est pratique à ce point de passer à la variable sans dimension $\rho = \kappa r$ et d'écrire :

$$u(r) = \rho^{1+l} e^{-\rho} w(\rho), \quad (4.54)$$

où $w(\rho)$ est proportionnelle à $f(r)$. Les conditions aux limites imposent des contraintes sur la fonction $w(\rho)$:

- on doit avoir $\lim_{r \rightarrow 0} u(r) = 0$, donc $w(\rho) \rightarrow$ constante lorsque $\rho \rightarrow 0$,
- on doit avoir $\lim_{r \rightarrow \infty} u(r) = 0$, donc $w(\rho)$ ne doit pas diverger trop vite lorsque $\rho \rightarrow \infty$. En particulier, elle doit diverger moins vite que $e^{+\rho}$.

On peut alors remplacer $u(r)$ par son expression dans l'équation radiale ce qui conduit à une équation pour $w(\rho)$. Après quelques calculs, celle-ci est donnée par :

$$\rho \frac{d^2 w(\rho)}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dw(\rho)}{d\rho} + (\rho_0 - 2(l+1)) w(\rho) = 0, \quad (4.55a)$$

$$\text{où } \rho_0 = \sqrt{\frac{2Z^2 \mu e^4}{\hbar^2 |E|}} = \frac{2Z}{a_0 \kappa}. \quad (4.55b)$$

Cette équation différentielle est connue : c'est l'équation différentielle de Laplace dont les solutions sont des fonctions hypergéométriques. Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter une méthode à la fois très efficace et très physique de résolution de cette équation : la méthode polynomiale. Cette méthode montre clairement comment la quantification du spectre émerge des conditions aux limites.

4.6.3.2 Calcul des valeurs propres par la méthode polynomiale

Cherchons $w(\rho)$ sous la forme d'une **série** :

$$w(\rho) = \sum_{p=0}^{\infty} c_p \rho^p = c_0 + c_1 \rho + c_2 \rho^2 + \dots. \quad (4.56)$$

Cette fonction est régulière à l'origine et l'on a bien : $w(\rho) \rightarrow c_0 =$ constante, lorsque $\rho \rightarrow 0$. Par contre, étant une série, cette fonction peut diverger comme une exponentielle (pour $c_p = 1/p!$). Cette divergence exponentielle peut être réduite (en accord avec les conditions aux limites données plus haut) à condition de tronquer la série à un certain ordre, *i.e.*, de la réduire à un **polynôme** de degré N . On doit donc avoir :

$$w(\rho) = \sum_{p=0}^N c_p \rho^p, \quad c_{N+1} = c_{N+2} = \dots = 0. \quad (4.57)$$

A ce point, on peut remplacer $w(\rho)$ par son expressions polynomiale dans l'équation différentielle (4.55a). En identifiant les termes de même puissance de ρ , on obtient une relation de récurrence entre les coefficients :

$$c_{p+1} = \frac{2(p+l+1) - \rho_0}{(p+1)(p+2l+2)} c_p. \quad (4.58)$$

Si le polynôme est d'ordre N on doit avoir : $c_N \neq 0$ et $c_{N+1} = 0$. On a donc :

$$c_{N+1} = \frac{2(N+l+1) - \rho_0}{(N+1)(N+2l+2)} c_N = 0, \quad (4.59)$$

ce qui implique que :

$$\rho_0 = 2(N+l+1) \quad \text{où } l = 0, 1, 2, \dots \quad \text{et } N = 0, 1, 2, \dots \quad (4.60)$$

Ce résultat est remarquable! En posant : $n = N + l + 1 = \rho_0/2$ et en utilisant l'expression de ρ_0 en fonction de l'énergie (4.55b), on obtient l'expression des énergies propres :

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e'^4}{2\hbar^2 n^2} \quad \text{où } n \in \mathbb{N}^*. \quad (4.61)$$

Ainsi, la prise en compte de la condition à la limite $r \rightarrow \infty$ a bien conduit à la quantification du spectre. L'expression obtenue pour les énergies propres (avec $Z = 1$) est par ailleurs en accord avec les formules de Balmer pour le spectre de l'atome d'hydrogène; ce résultat a constitué l'un des grands succès de l'approche de Schrödinger .

4.6.3.3 Le spectre de l'atome d'hydrogène et atomes hydrogénéoïdes

Le résultat de la dernière section peut s'écrire :

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e'^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{Z^2 e'^2}{2n^2 \tilde{a}_0} = -\frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2} \mu c^2 \quad (n \in \mathbb{N}^*), \quad (4.62)$$

où $Z = 1$ pour l'hydrogène, \tilde{a}_0 est le rayon de Bohr réduit définit plus haut et α la constante de structure fine :

$$\alpha \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{e'^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}. \quad (4.63)$$

Ce résultat nous conduit à quelques remarques importantes :

- n est le nombre quantique principal. l est le nombre quantique azimutal ou secondaire. m est le nombre quantique magnétique ou tertiaire.
- Plutôt que le couple (N, l) il est d'usage de travailler avec le couple (n, l) C'est d'ailleurs la notation que nous avons employé dès le chapitre 3. L'usage du nombre quantique n implique que l'on a affaire à des états liés.
- le nombre quantique $n = N + l + 1$. Puisque N et l sont des entiers naturels, on a donc :

$$n \geq 1. \quad (4.64)$$

De la définition de n on tire aussi que : $l = n - 1 - N$. Puisque N et l sont des entiers naturels, on a donc :

$$0 \leq l \leq n - 1. \quad (4.65)$$

Pour n fixé on a donc n valeurs possibles de l : $l = 0, 1, \dots, n - 1$.

- l'état fondamental de l'atome d'hydrogène ($Z = 1$) est caractérisé par : $n = 1, l = 0$ et $m = 0$. Il est noté $1s$. Cet état a pour énergie :

$$E_1 = -\frac{e'^2}{2\tilde{a}_0} = -13.6\text{eV} = -1\text{Ry}, \quad (4.66)$$

qui définit le Rydberg, une unité d'énergie couramment utilisée en physique atomique :

$$1\text{Ry} = 13.60569253(30)\text{eV}. \quad (4.67)$$

Cette énergie est **l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène**, c'est-à-dire l'énergie qu'il faut fournir pour exciter l'électron de l'état fondamental à l'état $n \rightarrow \infty$ qui est au bas du continuum d'états ($E_\infty = 0$) :

$$E_I = E_\infty - E_1 = 1\text{Ry}. \quad (4.68)$$

Notons que dans le cas d'une atome hydrogénéoïde cette énergie est donnée par :

$$E_I^{(Z)} = Z^2\text{Ry}. \quad (4.69)$$

Ainsi, l'énergie d'ionisation de l'hélium He^+ est 4 fois supérieure à l'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène.

- les états $n > 1$ sont les états excités. L'état $n = 2, l = 0$ et $m = 0$ est noté $2s$ et correspond au premier état excité. Il se situe à une énergie $E_2 = -3,4 Z^2 eV$.
- Dans la limite $n \rightarrow \infty$ il existe un point d'accumulation en $E = 0$ (ceci diffère de l'oscillateur harmoniques où les niveaux d'énergie sont équidistants).
- Le résultat le plus spectaculaire est toutefois que E_n ne dépend que de n (et pas de l ni de m). Ainsi, les trois états $n = 2, l = 1$ et $m = 0, \pm 1$ sont notés $2p$ et ont la même énergie, $E_2 = -3,4 Z^2 eV$, que l'état $2s$. De même, les états $3s$ ($n = 3, l = 0$ et $m = 0$), $3p$ ($n = 3, l = 1$ et $m = 0, \pm 1$) et $3d$ ($n = 3, l = 2$ et $m = 0, \pm 1, \pm 2$) ont tous la même énergie $E_3 = -1,5 Z^2 eV$.

La dernière remarque mérite que l'on s'y attarde un peu. On se doutait que E ne pouvait dépendre de m puisque H n'en dépend pas explicitement. Par contre, H dépend bien de l et les états stationnaires aussi. D'ailleurs, les états de l différents sont orthogonaux; ceci provient de l'orthogonalité des Y_l^m . Ces états correspondent donc à des états physiques différents. Le fait qu'à n fixé tout ces états aient la même énergie implique qu'ils sont **dégénérés**. On peut estimer la dégénérescence en remarquant qu'à l fixé on a déjà une dégénérescence de $2l + 1$ (valeurs prises par m). La dégénérescence totale du niveau n est donc donnée par :

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2 \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2 \quad (\text{sans spin}). \quad (4.70)$$

Ainsi, l'état fondamental ($n = 1$) est non dégénéré : $g_1 = 1$; le premier état excité ($n = 2$) est dégénéré 4 fois : $g_2 = 4$; le deuxième état excité ($n = 3$) est dégénéré 9 fois : $g_3 = 9$.

Il existe un lien entre symétrie et dégénérescence : la dégénérescence a pour origine une certaine symétrie, voir 3.1.6. La dégénérescence associée à m est facile à comprendre : elle provient de l'invariance par rotation du système qui est à symétrie sphérique. En revanche, la dégénérescence associée à l est plus subtile : elle provient d'une symétrie $SO(4)$ cachée dont nous ne parlerons pas davantage (voir Aslangul pour plus de détails). Dans le cas de l'atome d'hydrogène, on parle d'une **dégénérescence accidentelle**. Notons qu'il existe une dégénérescence supplémentaire liée au spin de l'électron. Celle-ci sera examinée au prochain chapitre.

4.6.3.4 Fonctions propres de l'atome d'hydrogène et atomes hydrogénoïdes

Pour terminer, considérons brièvement la fonction radiale. A partir de l'équation de récurrence (4.58), on peut montrer que :

$$c_p = \frac{\Gamma(2 + 2l)}{\Gamma(1 + l - \rho_0/2)} \frac{\Gamma(p + 1 + l - \rho_0/2)}{p! \Gamma(p + 2 + 2l)} 2^p c_0, \quad (4.71)$$

où $\Gamma(x)$ est la fonction gamma d'Euler qui est telle que : $\Gamma(1 + x) = x\Gamma(x)$. Au moyen de cette expression et en tenant compte du fait que : $\rho_0/2 = n = N + l + 1$ dans le cas des états liés, on obtient pour la fonction $\omega(\rho)$:

$$\omega(\rho) = c_0 \frac{\Gamma(2 + 2l)}{\Gamma(-N)} \sum_{p=0}^N \frac{\Gamma(p - N)}{\Gamma(p + 2 + 2l)} \frac{(2\rho)^p}{p!} = c_0 \sum_{p=0}^N \frac{(-N)_p}{(2 + 2l)_p} \frac{(2\rho)^p}{p!}, \quad (4.72)$$

où le symbole de Pochhammer $(x)_k = \Gamma(k + x)/\Gamma(x)$ a été introduit. L'apparition de $\Gamma(-N)$ peut sembler problématique à première vue puisque $\Gamma(x)$ possède des pôles simples en $x = 0, -1, -2, \dots$, *i.e.* $\Gamma(-n) = \infty$ pour $n \in \mathbb{N}$. En fait, le numérateur compense cette divergence via le terme $\Gamma(p - N)$ pour $p \leq N$. Le symbole $(-N)_p = \Gamma(p - N)/\Gamma(-N)$ est donc non nul pour $p \leq N$ et nul pour $p > N$. Dans l'équation (4.72) la somme peut alors être étendue à l'infini pour prendre la forme d'une série qui correspond à une fonction hypergéométrique conflente (ou fonction de Kummer) :

$$\omega(\rho) = c_0 \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-N)_p}{(2 + 2l)_p} \frac{(2\rho)^p}{p!} = c_0 {}_1F_1(-N; 2 + 2l; 2\rho), \quad (4.73)$$

où la fonction de Kummer est définie par :

$${}_1F_1(a; b; z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a)_k}{(b)_k} \frac{z^k}{k!}. \quad (4.74)$$

Dans l'équation (4.73), c'est la présence de $(-N)_p$, ou de manière équivalente l'argument $-N$ de la fonction de Kummer, qui assure à la série d'être en fait un polynôme de degré N . Au moyen de l'équation (4.54), de $R(r) = u(r)/r$ et de $\rho = \kappa r$, la fonction radiale est alors donnée par :

$$R_{n,l}(r) = c_0 (\kappa_n r)^l e^{-\kappa_n r} {}_1F_1(-n + l + 1; 2 + 2l; 2\kappa_n r), \quad \kappa_n = \sqrt{\frac{2\mu|E_n|}{\hbar^2}} = \frac{Z}{\tilde{a}_0 n}. \quad (4.75)$$

où c_0 est une constante de normalisation et pour obtenir κ_n nous avons utilisé sa définition (4.53) ainsi que l'expression des énergies propres (4.62). A la constante de normalisation près, nous avons donc obtenu de manière exacte les énergies propres ainsi que les fonctions propres associées au spectre discret de l'atome d'hydrogène.

Appliquons l'équation (4.75) à l'état fondamental de l'atome d'hydrogène ($Z = 1$) : $n = 1$ et $l = 0$. Dans ce cas $N = 0$ et la fonction de Kummer se réduit à 1. On obtient donc : $R_{1,0}(r) = c_0 e^{-r/\tilde{a}_0}$, qui correspond à une densité de probabilité à symétrie sphérique uniformément répartie autour du noyau et qui décroît fortement au-delà du rayon de Bohr. On peut procéder de même pour les états excités. En incluant la valeur du facteur de normalisation, les premières fonctions radiales sont ainsi données par (pour $Z = 1$) :

$$R_{1,0}(r) = 2(\tilde{a}_0)^{-3/2} e^{-r/\tilde{a}_0}, \quad R_{2,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{a}_0)^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{2\tilde{a}_0}\right) e^{-r/(2\tilde{a}_0)}, \quad (4.76a)$$

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{\sqrt{24}}(\tilde{a}_0)^{-3/2} \frac{r}{\tilde{a}_0} e^{-r/(2\tilde{a}_0)}. \quad (4.76b)$$

La fonction d'onde totale, s'obtient en tenant compte de la partie angulaire (harmoniques sphériques). Dans le cas de l'état fondamental et pour Z quelconque, on a ainsi :

$$\psi_{100}(\vec{r}) = \left(\frac{Z^3}{\pi\tilde{a}_0^3}\right)^{1/2} e^{-Z\frac{r}{\tilde{a}_0}}. \quad (4.77)$$

Ces expressions montrent bien que pour les états sphériques : $R_{n,l=0}(r) \neq 0$ lorsque $r \rightarrow 0$ tandis que pour les autres états : $R_{n,l \neq 0}(r) = 0$ lorsque $r \rightarrow 0$. Ceci est bien en accord avec le fait que la densité de probabilité de présence à l'origine est nulle pour les états non sphériques comme nous l'avons vu dans le cas général. A ce propos, remarquons que la probabilité de présence de l'électron dans un volume élémentaire $d^3r = r^2 dr d\Omega$ au point (r, θ, ϕ) est donnée par :

$$d\mathcal{P}_{n,l,m}(\vec{r}) = |\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 dr d\Omega = |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr \times |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 d\Omega. \quad (4.78)$$

A θ, ϕ et $d\Omega$ fixés, on remarque que la probabilité pour que l'électron se trouve entre r et $r + dr$ est donnée par : $r^2 |R_{n,l}(r)|^2 dr$. On peut alors définir une densité de probabilité effective donnée par :

$$\rho_{n,l}(r) = r^2 |R_{n,l}(r)|^2, \quad (4.79)$$

où le r^2 provient de la mesure d'intégration en coordonnées sphériques (ce résultat n'est donc valable qu'en dimension 3). Cette densité effective est toujours nulle à l'origine (même pour les états sphériques). Dans le cas où $l = n - 1$, on peut par ailleurs montrer (voir les références) que cette densité effective présente un maximum pour $r = r_n = n^2 \tilde{a}_0$ qui est le rayon de l'orbite de Bohr correspondant à l'énergie E_n .

4.6.4 Bilan du cours

- Pour certains potentiels, l'équation radiale peut être résolue exactement : c'est le cas de la particule libre qui conduit aux ondes planes sphériques, de l'atome d'hydrogène et de l'oscillateur harmonique. Il faut se familiariser avec la résolution, parfois un peu pénible, de l'équation radiale dans ces trois cas.

- Un point important dans le cas de l'atome d'hydrogène a été de retrouver le fait que la quantification provient des conditions aux limites.
- Il faut connaître, sous une forme ou une autre, l'expression des énergies propres des états liés de l'atome d'hydrogène, (4.62). Ces énergies propres ne dépendent que de n (dégénérescence accidentelle).

4.6.5 Références

- C. Aslangul, Tome 2, Chapitre 19.
- Bethe and Salpeter [2] (Pour en savoir beaucoup plus sur les atomes d'hydrogène et d'hélium. Cet ouvrage est une réédition du livre de 1957. Attention : ouvrage dense, un peu démodé et d'un niveau avancé.)
- C. Cohen-Tannoudji et al. : Tome 1, Chapitre 7 ; pour les ondes planes sphériques on pourra aussi consulter le chapitre 8.
- A. Messiah, Tome 1, Chapitre 9.
- J. J. Sakurai et Napolitano, Chapitre 3 (attention : le potentiel central n'est pas explicitement traité dans Sakurai [5] ; seule la nouvelle version de Sakurai et Napolitano l'aborde Sakurai and Napolitano [6]).

4.6.6 Questions et petits exercices

1. Généraliser les équations (4.76) pour un atome hydrogénoïde.

Chapitre 5

Le spin

Ce sont les résultats expérimentaux qui ont forcé l'introduction du spin comme degré de liberté interne à une particule. Ceci a été souligné dès le premier chapitre avec l'expérience de Stern et Gerlach. Rappelons à ce propos que l'on avait alors introduit le moment magnétique intrinsèque ou de spin, $\vec{\mu}_S$, donné par :

$$\vec{\mu}_S = g_e \frac{e}{2m_e} \vec{S} = \gamma_e \vec{S} = g_e \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}, \quad (5.1)$$

où

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}, \quad \mu_B \approx -0,910^{-23} \text{J Tesla}^{-1} = -5,810^{-5} \text{eV Tesla}^{-1}, \quad (5.2)$$

est le magnéton de Bohr associé à l'électron ($\mu_B < 0$ puisque $e < 0$),

$$\gamma_e = g_e \frac{e}{2m_e} \approx \frac{e}{m_e}, \quad (5.3)$$

est le rapport gyromagnétique de l'électron ($\gamma_e < 0$) et $g_e \approx 2$ à 0,2% près est le facteur de Landé. Cette expression est à comparer à celle d'un moment magnétique orbital :

$$\vec{\mu}_L = g_L \frac{e}{2m_e} \vec{L} = \gamma_L \vec{S} = g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}, \quad (5.4)$$

où $g_L = 1$ et $\gamma_L = e/(2m_e)$.

Le spin affecte aussi profondément les raies spectrales des atomes qui sont mesurables expérimentalement. Sous champ magnétique les expérimentateurs peuvent visualiser un éclatement des raies spectrales : c'est l'**effet Zeeman**. On parle d'effet Zeeman normal lorsque l'éclatement d'une raie donnée produit un nombre impair de raies. C'est ce qui se produit lorsque le champ magnétique se couple au moment magnétique orbital ou à un moment magnétique de spin entier. On parle d'effet Zeeman anormal pour un éclatement en un nombre pair de raies. Seul un couplage à un moment cinétique demi-entier peut expliquer cet effet qui met en évidence l'existence du spin.

En l'absence de champ magnétique le spin affecte aussi la structure fine des raies spectrales via le couplage spin-orbite. Ce dernier provient du couplage du moment magnétique de spin de l'électron $\vec{\mu}_S$ avec le champ électrique du noyau, \vec{E} , dans lequel il se déplace à la vitesse \vec{v} : $\vec{\mu}_S \cdot (\vec{v} \times \vec{E})$. Puisque le champ électrique dérive du potentiel central du noyau : $\vec{E} = -\frac{dV(r)}{dr} \frac{\vec{r}}{r}$, cette énergie potentielle d'interaction peut aussi s'écrire :

$$V_{\text{SO}} = A(r) \vec{L} \cdot \vec{S}, \quad A(r) = \frac{1}{m_e r} \frac{dV(r)}{dr}. \quad (5.5)$$

Notons qu'en présence de ce terme, \vec{L} n'est pas une constante du mouvement. Par contre, le moment cinétique total : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, l'est.

Le spin permet aussi de distinguer deux grandes classes de particules :

- les bosons dont le spin est entier,
- les fermions dont le spin est demi-entier.

Nous y reviendrons au chapitre sur les particules identiques.

Dans toute la suite, le spin sera introduit de manière phénoménologique ; on ajoutera ainsi “à la main” le couplage du champ magnétique au moment magnétique de spin en supposant que $g_e \approx 2$, le couplage spin-orbite etc... Théoriquement, l'émergence du spin se comprend à partir de la théorie de Dirac qui est une mécanique quantique relativiste. Dans la limite des vitesses faibles par rapport à la vitesse de la lumière, la théorie de Dirac permet de trouver le facteur de Landé $g_e = 2$, le terme Zeeman, le couplage spin-orbite ainsi que d'autres corrections relativistes. Pour des questions de temps, la théorie de Dirac ne sera pas abordée (le lecteur intéressé pourra consulter Aslangul et/ou Sakurai et Napolitano pour une présentation de la théorie de Dirac). Notons toutefois que la théorie de Dirac a elle-même ses propres limites. Par exemple, expérimentalement : $g_e = 2,002319$ et le facteur de Landé de l'électron n'est pas exactement égal à 2 contrairement à ce que prévoit la théorie de Dirac. Du fait que $g_e \neq 2$, le moment magnétique de l'électron est parfois qualifié de **moment magnétique anormal**. Pour comprendre l'origine de l'anomalie, et ainsi davantage s'approcher du résultat expérimental, il faut passer à la théorie quantique des champs, ici en particulier l'électrodynamique quantique. Ces théories avancées sortent du cadre de ce cours. Dans la suite nous nous contenterons de compléter les résultats des chapitres précédents en incluant certains effets liés au spin.

5.1 Fonction d'onde d'une particule avec spin

Les états stationnaires (ou orbitales atomiques) d'une particule sans spin dans un état lié associé à un potentiel central ont été étudiés au chapitre 4 et sont donnés par :

$$\langle \vec{r} | n, l, m_l \rangle = \psi_{n,l,m_l}(\vec{r}) = R_{n,l}(r) Y_l^{m_l}(\theta, \phi). \quad (5.6)$$

Les états $|n, l, m_l\rangle$ engendrent l'espace infini dénombrable \mathcal{E}_{orb} associé aux degrés de libertés externes (ou orbitaux) de la particule. Comme nous l'avons déjà remarqué au 3.3.1, en présence de spin, il faut se placer dans l'espace produit tensoriel : $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{orb}} \otimes \mathcal{E}_{\text{int}}$, où \mathcal{E}_{int} est l'espace bi-dimensionnel de spin engendré par $|s = 1/2, m_s = +1/2\rangle = |+\rangle$ et $|s = 1/2, m_s = -1/2\rangle = |-\rangle$. L'espace produit tensoriel est alors engendré par : $|n, l, m_l; s = 1/2, m_s\rangle \equiv |n, l, m_l; \pm\rangle$. La représentation-q de ce ket est la **spin-orbitale** qui peut s'écrire comme un vecteur à deux composantes :

$$\langle \vec{r} | n, l, m_l; s = 1/2, m_s \rangle = \psi_{n,l,m_l}(\vec{r}) \otimes |s = 1/2, m_s\rangle \doteq \begin{pmatrix} \psi_{n,l,m_l;+}(\vec{r}) \\ \psi_{n,l,m_l;-}(\vec{r}) \end{pmatrix}. \quad (5.7)$$

Cette dernière correspond à un **spineur à deux composantes** comme nous allons l'expliquer dans ce qui suit.

Explicitons davantage le **formalisme à deux composantes de Pauli** qui est un cas particulier réservé aux particules de spin 1/2 du formalisme général de la section 1.2.2.2. Pour cela, revenons au cas simple d'une particule avec spin dont on néglige les degrés de liberté orbitaux. En toute généralité, le ket d'état associé à une telle particule peut s'écrire :

$$|\psi_S\rangle = c_+ |+\rangle + c_- |-\rangle, \quad (5.8)$$

où les c_{\pm} sont les coefficients de la décomposition de $|\psi_S\rangle$ sur la base $|\pm\rangle$. On passe à la représentation matricielle de cet état en convenant que :

$$|+\rangle \doteq \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \hat{\chi}_+, \quad |-\rangle \doteq \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \hat{\chi}_-, \quad \langle + | \doteq (1 \ 0) = \hat{\chi}_+^\dagger, \quad \langle - | \doteq (0 \ 1) = \hat{\chi}_-^\dagger, \quad (5.9)$$

où l'on a introduit des objets à deux composantes χ_{\pm} . Le ket d'état de la particule peut alors être représenté par :

$$|\psi_S\rangle \doteq \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix} \equiv \hat{\chi} = c_+ \hat{\chi}_+ + c_- \hat{\chi}_-. \quad (5.10)$$

Nous savons déjà, voir (3.29) et (3.30), que les opérateurs S_x , S_y et S_z peuvent s'écrire au moyen des matrices de Pauli :

$$S_i \doteq \frac{\hbar}{2} \sigma_i, \quad (5.11)$$

où σ_i est une matrice de Pauli que l'on peut voir comme une composante du vecteur $\vec{\sigma}$ constitué des matrices σ_x , σ_y et σ_z :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (5.12)$$

La moyenne d'une composante S_k de l'opérateur \vec{S} peut alors s'écrire :

$$\langle S_k \rangle = \langle \psi_S | S_k | \psi_S \rangle \doteq \frac{\hbar}{2} \hat{\chi}^\dagger \hat{\sigma}_k \hat{\chi}. \quad (5.13)$$

L'objet $\hat{\chi}$ porte le nom de **spineur à deux composantes**. La terminologie spineur plutôt que vecteur vient des particularités de $\hat{\chi}$ sous l'action d'une rotation. Pour le comprendre, on se souviendra que \vec{S} est le générateur des rotations dans l'espace des spins et que l'opérateur représentant une rotation d'axe \vec{u} et d'angle θ dans cet espace est donné par :

$$\mathcal{D}(R_u(\theta)) = e^{-\frac{i}{\hbar} \theta \vec{u} \cdot \vec{S}} \doteq e^{-\frac{i}{2} \theta \vec{u} \cdot \vec{\sigma}}, \quad (5.14)$$

où l'on a utilisé (5.11). Dans l'équation (5.14) l'opérateur \mathcal{D} agit sur des kets tandis que l'opérateur $e^{-\frac{i}{2} \theta \vec{u} \cdot \vec{\sigma}}$ agit sur des spineurs. On a donc la correspondance suivante entre la notation de Dirac et la représentation matricielle :

$$|\psi'\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \theta \vec{u} \cdot \vec{S}} |\psi\rangle \quad \Rightarrow \quad \hat{\chi}' = e^{-\frac{i}{2} \theta \vec{u} \cdot \vec{\sigma}} \hat{\chi}. \quad (5.15)$$

Introduisons alors la formule de Moivre quantique (voir TD) :

$$e^{-\frac{i}{2} \theta \vec{u} \cdot \vec{\sigma}} = \mathbf{1} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - i \vec{u} \cdot \vec{\sigma} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (5.16)$$

Pour $\theta = 2\pi$, celle-ci conduit à : $e^{-\frac{i}{2} \theta \vec{u} \cdot \vec{\sigma}} = -\mathbf{1}$, $\forall \vec{u}$. On a donc :

$$\hat{\chi}'(\theta = 2\pi) = -\hat{\chi} \neq \hat{\chi}, \quad (5.17)$$

ce qui implique qu'une rotation de 2π ne ramène pas le système à l'état initial. C'est ce qui justifie l'appellation de spineur pour $\hat{\chi}$ plutôt que de vecteur. Notons que cette discussion est un cas particulier concernant des objets à deux composantes du cas général déjà abordé au paragraphe 3.1.5.

Pour clore, la spin-orbitale peut s'écrire :

$$\hat{\psi}_{n,l,m_l}(\vec{r}) = \psi_{n,l,m_l}(\vec{r}) \hat{\chi} \doteq \begin{pmatrix} c_+ \psi_{n,l,m_l}(\vec{r}) \\ c_- \psi_{n,l,m_l}(\vec{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_{n,l,m_l;+}(\vec{r}) \\ \psi_{n,l,m_l;-}(\vec{r}) \end{pmatrix}, \quad (5.18)$$

où $\psi_{n,l,m_l}(\vec{r})$ est la fonction d'onde de la particule sans spin.

5.2 Remarques sur SO(3) et SU(2)

A la section 2.2 nous avons vu que les vecteurs de \mathbb{R}^3 se transforment sous l'action d'une rotation au moyen d'une matrice 3×3 spéciale orthogonale. L'ensemble de ces matrices forme un groupe qui est le **groupe spécial orthogonal à trois dimensions** noté SO(3).

Les spineurs à deux composantes se transforment quant à eux sous l'action de matrices 2×2 du type : $\hat{U} = e^{-\frac{i}{2} \theta \vec{u} \cdot \vec{\sigma}}$. Puisque $\vec{\sigma}$ est hermitique \hat{U} est unitaire. Par ailleurs, on peut montrer au moyen de la formule de Moivre quantique (5.16) que $\det(\hat{U}) = 1$. L'ensemble des matrices 2×2 , unitaires, de déterminant unité forme le **groupe spécial unitaire à deux dimensions** noté SU(2).

5.3 Paramagnétisme de l'atome d'hydrogène

En complément des résultats du Chapitre 4, revenons à l'atome d'hydrogène en prenant cette fois en compte le spin de l'électron ainsi que l'action d'un champ magnétique externe (effet Zeeman). Nous allons montrer que le spin joue un rôle fondamental vis-à-vis des propriétés magnétiques de cet atome ; en effet, dans l'état fondamental ($n = 1, l = 0$) ainsi que dans tous les états sphériques ($l = 0$) c'est le spin de l'électron qui rend l'atome paramagnétique.

Afin de tenir compte de la présence d'un champ magnétique au niveau de l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène on suit la prescription du couplage minimal (ou substitution de Peierls) expliqué au paragraphe 2.4.3 qui consiste, à partir de l'hamiltonien sans champ, à remplacer \vec{P} par $\vec{P} - e\vec{A}$ (ici le champ électrique appliqué est nul donc le potentiel scalaire est absent). L'hamiltonien en présence d'un champ magnétique est alors donné par :

$$H = \underbrace{\frac{\vec{P}^2}{2\mu} + V(r)}_{H_0} - \frac{e}{2\mu} (\vec{P} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{P}) + \frac{e^2}{2\mu} \vec{A}^2, \quad (5.19)$$

où l'on a noté H_0 le hamiltonien de l'atome d'hydrogène sans champ appliqué. Comme on le verra dans le chapitre suivant, cette notation permet d'insister sur le fait que l'on connaît le spectre de H_0 . Supposons que le champ magnétique soit orienté suivant l'axe z : $\vec{B} = B\vec{e}_z$. Un choix de jauge possible est alors donné par :

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{R}. \quad (5.20)$$

Remarquons qu'avec ce choix, la définition $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ redonne bien un champ orienté suivant l'axe z . Par ailleurs, ce choix conduit à : $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, ce qui correspond à la jauge de Coulomb. Puisque : $[\vec{P}, \vec{A}] = -i\hbar \vec{\nabla} \cdot \vec{A}$, dans la jauge de Coulomb : $[\vec{P}, \vec{A}] = 0$. Le terme linéaire en champ magnétique se simplifie alors dans l'hamiltonien (5.19) qui peut s'écrire comme :

$$H = H_0 - \frac{e}{2\mu} \vec{P} \cdot (\vec{B} \times \vec{R}) + \frac{e^2}{2\mu} \vec{A}^2. \quad (5.21)$$

Par ailleurs : $\vec{P} \cdot (\vec{B} \times \vec{R}) = \vec{B} \cdot \vec{L}$ où \vec{L} est le moment cinétique orbital. Cette égalité est valable pour les opérateurs \vec{P} et \vec{R} puisque le produit vectoriel fait intervenir des composantes différentes qui commutent. Le terme quadratique en champ magnétique peut aussi s'écrire :

$$\vec{A}^2 = \frac{B^2}{4} (X^2 + Y^2) = \frac{B^2}{4} R^2 \sin^2 \theta, \quad (5.22)$$

où R^2 est la norme au carré de \vec{R} et θ l'angle entre \vec{B} et \vec{R} . On obtient ainsi :

$$H = H_0 - \frac{e}{2\mu} \vec{B} \cdot \vec{L} + \frac{e^2}{8\mu} B^2 (X^2 + Y^2). \quad (5.23)$$

La substitution de Peierls conduit donc à l'apparition de deux termes importants au niveau du hamiltonien. Le terme linéaire en \vec{B} a la forme classique : $-\vec{\mu}_L \cdot \vec{B}$ et est à l'origine du **paramagnétisme orbital**. Pour les états $l > 0$, l'alignement de \vec{L} avec \vec{B} réduit l'énergie. Pour les états sphériques ($l = 0$) ce terme est par contre nul. Le terme quadratique en \vec{B} conduit toujours à une augmentation de l'énergie du système lorsque B augmente. C'est le terme **diamagnétique**. Notons qu'en général (pour des champs magnétiques pas trop élevés), le terme diamagnétique est négligeable devant le terme paramagnétique :

$$\frac{E_{\text{diam}}}{E_{\text{para}}} = \frac{\frac{e^2}{8\mu} B^2 \langle X^2 + Y^2 \rangle}{\frac{|e|\hbar}{2\mu} \langle \vec{B} \cdot \vec{L} \rangle} \approx \frac{|e|B}{4\hbar} \tilde{a}_0^2 \approx 10^{-6} B, \quad (5.24)$$

où l'on a utilisé le fait que $\langle L_z \rangle \approx \hbar$, $\langle X^2 + Y^2 \rangle \approx \tilde{a}_0^2$ où \tilde{a}_0 est le rayon de Bohr réduit et où le champ magnétique B s'exprime en Teslas.¹

1. Le champ magnétique terrestre est de l'ordre de $10\mu\text{T}$. Le plus puissant aimant du monde génère un champ de 70T.

A ce point, le hamiltonien ci-dessus ne contient aucune information sur le spin. Comme anticipé en début de chapitre, le terme $-\mu_S \cdot \vec{B}$ doit être ajouté “à la main”.² On a alors :

$$H = H_0 + H_{\text{Zeeman}} + H_{\text{diam}}, \quad (5.25a)$$

$$H_{\text{Zeeman}} = -\frac{e}{2\mu} \vec{B} \cdot (\vec{L} + g_e \vec{S}) \quad (g_e \approx 2), \quad (5.25b)$$

$$H_{\text{diam}} = \frac{e^2}{8\mu} B^2 (X^2 + Y^2) = \frac{B^2}{4} R^2 \sin^2 \theta, \quad (5.25c)$$

où H_{Zeeman} fait intervenir le moment magnétique orbital et celui de spin. Nous avons déjà vu que le terme diamagnétique est négligeable par rapport au terme paramagnétique pour des champs magnétiques de l'ordre du Tesla. Le terme Zeeman est lui même une perturbation faible vis-à-vis de H_0 . En effet :

$$E_{\text{Zeeman}} = \frac{|e|\hbar}{2\mu} B(1 + g_e) \approx 2|\mu_B| B \approx 10^{-5} \text{eV} B, \quad (5.26)$$

ce qui est petit devant les *différences* d'énergie entre les premiers niveaux de l'atome d'hydrogène. Pour des champs magnétiques de l'ordre du Tesla, le terme Zeeman va donc conduire à un éclatement des raies qui est faible en comparaison avec la séparation des niveaux en l'absence de champ magnétique.

Examinons le spectre de l'atome d'hydrogène en présence du terme Zeeman et en négligeant le terme diamagnétique. On note que l'ensemble des opérateurs : H , \vec{L}^2 , L_z , \vec{S}^2 et S_z forme un ECO. Les états propres de H_0 : $\{|n, l, m_l; s = 1/2, m_s\rangle\}$ diagonalisent aussi la perturbation H_{Zeeman} . On obtient donc :

$$E_n(B) = \langle n, l, m_l; s = 1/2, m_s | H | n, l, m_l; s = 1/2, m_s \rangle = E_n^{(0)} - \mu_B (m_l + g_e m_s) B, \quad (5.27)$$

où l'on a noté $E_n^{(0)} = E_n(B = 0)$ les énergies propres de l'atome sans champ magnétique. Ce résultat montre bien que le moment cinétique orbital conduit à un éclatement en un nombre impair de raies tandis que le moment cinétique de spin conduit à un éclatement en un nombre pair de raies (2 dans le cas présent du spin 1/2). Par ailleurs, dans l'état fondamental ($n = 1, l = 0$) c'est le moment cinétique de spin qui affecte le spectre. De l'expression du moment magnétique moyen :

$$\langle \mu_z \rangle = \langle n, l, m_l; s = 1/2, m_s | \mu_z | n, l, m_l; s = 1/2, m_s \rangle = -\mu_B (m_l + g_e m_s), \quad (5.28)$$

on voit d'ailleurs que, dans l'état fondamental, l'atome possède un moment magnétique non-nul grâce au spin de l'électron. Notons enfin que, en présence du spin de l'électron, la dégénérescence des niveaux à $B = 0$ est multipliée par 2 :

$$\boxed{g_n = 2n^2 \quad (\text{avec spin})}, \quad (5.29)$$

à comparer avec l'équation (4.70). L'état fondamental est donc en fait 2 fois dégénéré. Le champ magnétique lève la dégénérescence associée à ces niveaux.

5.4 Le renversement du temps pour une particule avec spin

Pour terminer, revenons à l'opérateur de renversement du temps du paragraphe 2.6.2 et son action sur des particules avec spin. Le moment cinétique orbital : $\vec{L} = \vec{R} \times \vec{P}$ est le produit d'un opérateur, la position, dont toutes les composantes commutent avec Θ et d'un opérateur, l'impulsion, dont toutes les composantes anticommulent avec Θ . Les composantes de \vec{L} anticommulent donc avec Θ :

$$\Theta^\dagger \vec{L} \Theta = -\vec{L}. \quad (5.30)$$

2. En principe, il faudrait aussi tenir compte du couplage spin-orbite et autres corrections relativistes qui sont du même ordre de grandeur (voir TD). Ici nous ne tenons compte que des termes qui dépendent du champ magnétique. On peut cependant supposer que le champ magnétique soit assez élevé pour que le terme Zeeman domine le terme de couplage spin-orbite tout en étant une perturbation faible par rapport à H_0 et donc à H_{diam} . Ce régime est celui de l'effet Paschen-Back. Par ailleurs, les états sphériques ne sont pas soumis au couplage spin-orbite.

Puisque le spin est aussi un moment cinétique, ses composantes doivent aussi anticommutter avec Θ :

$$\Theta^\dagger \vec{S} \Theta = -\vec{S}. \quad (5.31)$$

Des équations (5.30) et (5.31) on déduit que le moment cinétique total suit la même transformation :

$$\Theta^\dagger \vec{J} \Theta = -\vec{J}. \quad (5.32)$$

Plaçons-nous en représentation-q et considérons alors l'ECOC formé par \vec{R} , \vec{S}^2 et S_z . Suivant l'Eq. (2.244) on écrit :

$$\Theta_q = KU_q, \quad (5.33)$$

où K est l'opérateur de conjugaison complexe. D'après l'équation (2.251) l'opérateur U_q se réduit à la matrice unité pour une particule sans spin ($s = 0$). Il s'agit ici de trouver U_q pour une particule de spin-1/2. Les résultats se généraliseront sans peine au cas d'un spin quelconque.

Examinons les relations de commutation de l'opérateur de conjugaison complexe K avec les observables de l'ECOC dans le cas d'un spin-1/2 :

$$K \vec{R} K = \vec{R}, \quad K \vec{P} K = -\vec{P}, \quad (5.34a)$$

$$K \sigma_x K = \sigma_x, \quad K \sigma_y K = -\sigma_y, \quad K \sigma_z K = \sigma_z, \quad (5.34b)$$

où, dans la dernière ligne, nous avons utilisé la représentation matricielle des opérateurs de spin-1/2 (5.11). Dans la dernière ligne nous avons aussi utilisé le fait que, par convention, les matrices associées à σ_x et σ_z sont purement réelles tandis que la matrice associée à σ_y est purement imaginaire, voir (5.12). Des équations (5.34) on déduit les relations de commutation de U_q avec les opérateurs de l'ECOC :

$$U_q^\dagger \vec{R} U_q = \vec{R}, \quad U_q^\dagger \vec{P} U_q = \vec{P}, \quad (5.35a)$$

$$U_q^\dagger \sigma_x U_q = -\sigma_x, \quad U_q^\dagger \sigma_y U_q = +\sigma_y, \quad U_q^\dagger \sigma_z U_q = -\sigma_z. \quad (5.35b)$$

L'équation (5.35a) nous permet de retrouver les résultats du cas sans spin : puisque U_q commute avec \vec{R} et \vec{P} il ne peut dépendre ni de \vec{P} ni de \vec{R} . Cet opérateur n'agit donc pas sur les degrés de liberté orbitaux. On voit cependant, au moyen de l'équation (5.35b), que l'opérateur U_q agit par contre dans l'espace des spins. Il correspond à une rotation d'angle π par rapport à l'axe y. Puisque S_y est le générateur des rotations autour de l'axe y on peut poser (à une phase globale près) :

$$U_q = e^{-\frac{i}{\hbar} S_y \pi}, \quad (5.36)$$

où nous sommes repassés de la représentation matricielle à la représentation opératorielle valable pour un spin quelconque. En représentation-q et pour une particule avec spin on obtient donc :

$$\Theta = K e^{-\frac{i}{\hbar} S_y \pi}, \quad (5.37)$$

à une phase globale près. Il est utile à ce niveau de montrer que Θ et K commutent. Ceci est évident dans le cas où la particule n'a pas de spin. Montrons que ceci reste vrai pour une particule de spin-1/2, la démonstration pouvant se généraliser au cas d'un spin quelconque. Pour cela il est utile de passer à la représentation matricielle de Θ . A partir de l'équation (5.37) on obtient :

$$\Theta \doteq K e^{-\frac{i}{2} \sigma_y \pi} = K (\cos(\pi/2) - i \sigma_y \sin(\pi/2)) = K (-i \sigma_y), \quad (5.38)$$

où l'on a utilisé la formule de Moivre quantique. Sous cette forme on voit que K et Θ commutent :

$$\Theta K = K(-i \sigma_y) K = +i K \sigma_y K = -i \sigma_y = K^2 (-i \sigma_y) = K \Theta, \quad (5.39)$$

où l'on a utilisé l'équation (5.34b) et le fait que $K^2 = \mathbf{1}$. On a donc :

$$\Theta_q = KU_q = U_q K. \quad (5.40)$$

Nous sommes alors en mesure d'évaluer le carré de Θ . Puisque K et Θ commutent, Θ^2 est déterminé par les degrés de liberté de spin :

$$\Theta^2 = e^{-\frac{2i\pi}{\hbar} S_y}. \quad (5.41)$$

Pour une particule de spin nul ou entier on a :

$$\Theta^2 = \mathbf{1} \quad (\text{spin nul ou entier}). \quad (5.42)$$

Par contre pour une particule de spin demi-entier on obtient :

$$\Theta^2 = -\mathbf{1} \quad (\text{spin demi-entier}). \quad (5.43)$$

Examinons alors l'action de Θ sur les états propres du moment cinétique. Les degrés de liberté orbitaux sont associés aux harmoniques sphériques, Y_l^m . Des propriétés des harmoniques sphériques on peut définir la fonction Y_l^{-m} à l'aide de :

$$Y_l^{-m}(\theta, \phi) = (-1)^m [Y_l^m(\theta, \phi)]^*. \quad (5.44)$$

L'action de Θ sur un état propre du moment cinétique orbital est donc définie par :

$$\Theta |l, m\rangle = (-1)^m |l, -m\rangle, \quad (5.45)$$

qui satisfait l'égalité (5.42). Cette expression peut se généraliser à un état du moment cinétique total (orbital et spin). Pour simplifier la discussion considérons simplement le cas d'un spin-1/2. En représentation standard les états propres, $|s, m_s\rangle$, seront notés $|m_s\rangle$ ou même plus simplement $|\pm\rangle$. Comme on l'a vu à l'équation (5.8), un état quelconque, $|\psi\rangle$, peut se décomposer sur cette base :

$$|\psi\rangle = \sum_{\varepsilon=\pm} |\varepsilon\rangle \langle \varepsilon | \psi \rangle = \sum_{\varepsilon=\pm} c_\varepsilon |\varepsilon\rangle = c_+ |+\rangle + c_- |-\rangle, \quad (5.46)$$

où la relation de fermeture : $\sum_{\varepsilon=\pm} |\varepsilon\rangle \langle \varepsilon| = \mathbf{1}$ associée à la complétude de la base a été utilisée. Il est commode de passer à la représentation matricielle : $|\psi\rangle \doteq \hat{\chi}$ où $\hat{\chi}$ est un spineur à deux composantes, voir (5.10). La représentation matricielle associée à Θ a été donnée à l'équation (5.38). On a alors :

$$\Theta \hat{\chi} = -i \sigma_y K \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix} = -i \sigma_y \begin{pmatrix} c_+^* \\ c_-^* \end{pmatrix} = -i \begin{pmatrix} -ic_-^* \\ ic_+^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -c_-^* \\ c_+^* \end{pmatrix}. \quad (5.47)$$

Dans les notations de Dirac ceci se traduit par :

$$\Theta |\psi\rangle = -c_-^* |+\rangle + c_+^* |-\rangle \Rightarrow \begin{cases} \Theta |+\rangle = |-\rangle & (c_+ = 1, c_- = 0), \\ \Theta |-\rangle = -|+\rangle & (c_+ = 0, c_- = 1). \end{cases} \quad (5.48)$$

Cette dernière équation est bien en accord avec (5.43) puisque :

$$\Theta^2 |\psi\rangle = \Theta (-c_-^* |+\rangle + c_+^* |-\rangle) = -c_- \Theta |+\rangle + c_+ \Theta |-\rangle = -c_- |-\rangle - c_+ |+\rangle = -|\psi\rangle. \quad (5.49)$$

5.5 Dégénérescence de Kramers

Le théorème de la sous-section 2.6.2.7 reposait sur la non-dégénérescence des états propres $\{|n\rangle\}$ d'un Hamiltonien invariant par renversement du temps. Pour : $[H, \Theta] = 0$ les états $|n\rangle$ et $\Theta|n\rangle$ ont bien la même énergie quel que soit Θ (pour toute représentation et pour une particule avec un moment cinétique entier ou demi-entier). La non-dégénérescence implique par contre que $|n\rangle$ et $\Theta|n\rangle$ diffèrent au plus par une phase globale :

$$\Theta|n\rangle = e^{i\delta} |n\rangle \quad (\text{spin entier}). \quad (5.50)$$

Une nouvelle application de Θ conduit à : $\Theta^2|n\rangle = e^{-i\delta} \Theta|n\rangle = e^{-i\delta} e^{i\delta} |n\rangle = |n\rangle$ ce qui impose à Θ^2 d'avoir une valeur propre égale à 1. Ceci est vrai pour des particules de spin entier (ou des systèmes composés d'un nombre pair de spins demi-entiers) mais est clairement impossible pour des particules de spin 1/2-entier (ou des systèmes composés d'un nombre impair de spins demi-entiers) puisque dans ce cas on doit avoir $\Theta^2 = -\mathbf{1}$. En conséquence, pour des particules de spin 1/2-entier les états $|n\rangle$ et $\Theta|n\rangle$, qui ont la même énergie, doivent nécessairement être différents :

$$\Theta|n\rangle \neq |n\rangle \quad (\text{spin demi-entier}). \quad (5.51)$$

Ils sont donc dégénérés. Pour un système composé d'un nombre impair de spins demi-entiers chaque état doit donc être dégénéré deux fois (au moins et la dégénérescence est nécessairement d'ordre pair). Cette dégénérescence porte le nom de dégénérescence de Kramers. Wigner a prouvé que cette dégénérescence est une conséquence de l'invariance par renversement du temps.

Certains systèmes ne possèdent pas d'autre propriété de symétrie que l'invariance par renversement du temps. C'est le cas d'atomes placés dans un réseau cristallin asymétrique (pas d'invariance par rotation ou translation – d'après Wigner, Wigner [8], c'est en étudiant ce type de système que Kramers a découvert la dégénérescence qui porte son nom). Les niveaux d'énergie de ces atomes (quand ils sont composés d'un nombre impair de spins demi-entiers – en présence de couplages hyperfins il faut prendre en compte non seulement le spin des électrons mais aussi les spins des protons et neutrons constituant le noyau) sont dégénérés deux fois au moins. Un champ électrostatique ne peut lever la dégénérescence de Kramers puisque, comme en mécanique classique, ce champ ne brise pas l'invariance par renversement du temps. De même un couplage du type spin-orbite, $\vec{L} \cdot \vec{S}$, ou des couplages spin-spin, $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$, ne brisent pas l'invariance par renversement du temps. En revanche, si des couplages du type :

$$\vec{S} \cdot \vec{B}, \quad \vec{P} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{P}, \quad (\vec{B} = \nabla \times \vec{A}) \quad (5.52)$$

sont présents dans l'Hamiltonien, l'invariance par renversement du temps est brisée et la dégénérescence de Kramers est levée. Si le système considéré est non seulement invariant par renversement du temps mais a aussi d'autres propriétés de symétrie les résultats précédents restent valables mais perdent beaucoup de leur intérêt. En faire la démonstration est un exercice ardu de théorie de la représentation des groupes qui sort largement du cadre de ces notes de cours, voir Messiah Ref. Messiah [4] pour une présentation succincte et Wigner Wigner [8] pour une démonstration complète. Contentons-nous de retenir que dans le cas d'un système invariant par rotation l'invariance par renversement du temps ne conduit à aucune dégénérescence supplémentaire.

5.6 Bilan du cours

- Il faut comprendre l'importance du spin et pouvoir citer quelques expériences qui le mettent en évidence.
- Le ket d'état d'une particule avec spin correspond au produit tensoriel de la partie orbitale par la partie de spin. La représentation matricielle du ket d'état d'une particule avec spin 1/2 correspond à un spineur à deux composantes.
- C'est le spin qui est à l'origine du magnétisme de l'atome d'hydrogène.

5.7 Références

- C. Aslangul, Tome 2, Chapitre 20.
- C. Cohen-Tannoudji et al. : Tome 2, Chapitre 9.
- A. Messiah, Tome 2, Chapitre 13 pour le spin et 15 pour le renversement du temps.
- J. J. Sakurai, Chapitre 3 pour le formalisme à deux composantes de Pauli.

Chapitre 6

Particules identiques

6.1 Indiscernabilité des particules identiques en mécanique quantique

Deux particules sont identiques lorsqu'elles ont même masse, même charge, même spin etc... Tous les électrons de l'univers sont identiques, tous les protons aussi... L'électron et le positron ne sont pas identiques même si la seule différence est dans le signe de leur charge (négative pour l'électron et positive pour le positron).

En mécanique classique il est possible de suivre les particules une à une même si elles se ressemblent. Pour un système constitué de deux particules identiques on peut, en principe, suivre la trajectoire de la particule 1 et, séparément, celle de la particule 2 à chaque instant.

En mécanique quantique, par contre, deux particules identiques sont vraiment indiscernables. Ceci provient du fait que, pour décrire chaque particule, on ne peut se donner plus qu'un ensemble d'observables compatibles. Or les deux observables qui permettent en mécanique classique de déterminer totalement la trajectoire d'une particule, la position et l'impulsion, sont des opérateurs incompatibles en mécanique quantique : $[R_i, P_j] = i\hbar\delta_{i,j}$. La notion de trajectoire n'existe donc pas à l'échelle microscopique. Une autre manière de s'en convaincre, et de faire le lien avec la limite classique, est de se souvenir qu'à une particule on associe un paquet d'ondes ayant une certaine extension spatiale. C'est l'enchevêtrement des paquets d'ondes associé à deux particules qui empêche de distinguer la particule 1 de la particule 2. Formellement, dans la limite $\hbar \rightarrow 0$, les paquets d'ondes deviennent localisés et l'on retrouve le cas classique.

L'indiscernabilité des particules identiques en mécanique quantique permet de comprendre, au moins intuitivement, qu'il existe une invariance du système sous **l'échange** de deux jeux de variables dynamiques. Cette invariance doit correspondre à une symétrie, ici la **symétrie de permutation**, de l'objet décrivant le système physique, ici la fonction d'onde à 2 (ou plus) particules identiques. Par ailleurs, à cette symétrie correspond une dégénérescence, ici la **dégénérescence d'échange**. L'objectif de cette section est d'introduire toutes ces notions ainsi que le formalisme de base permettant de traiter des systèmes quantiques à plusieurs particules identiques. Comme on le verra par la suite, ceci nous conduira à introduire un **7^{ème} postulat** (le postulat de symétrisation) qui permet de lever la dégénérescence d'échange et conduit à distinguer les fermions (particules de spin 1/2 entier) des bosons (particules de spin entier). Chaque famille obéit à une statistique qui lui est propre : Fermi-Dirac et Bose-Einstein, respectivement. La statistique de Fermi-Dirac tient compte du principe d'exclusion de Pauli (répulsion d'origine statistique entre fermions) tandis que celle de Bose permet la condensation des bosons. La stabilité de la matière dépend de l'existence de ces deux familles.

6.2 La dégénérescence d'échange

Considérons un système constitué de deux particules identiques. Pour simplifier, on supposera que ces particules sont deux spins $1/2$ et on négligera les degrés de liberté orbitaux. Soit $|s = 1/2, m'\rangle_1$ le ket associé au premier spin et appartenant à l'espace \mathcal{E}_1 . De même, on notera $|s = 1/2, m''\rangle_2$ le ket associé au deuxième spin et appartenant à \mathcal{E}_2 . Des arguments de la section 3.3.1, on sait que l'espace des états associé à l'ensemble constitué de ces deux particules est l'espace produit tensoriel : $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$. De même, le ket d'état à deux particules correspond au produit tensoriel des deux états à une particule :

$$|s = 1/2, m'\rangle_1 |s = 1/2, m''\rangle_2 = |m', m''\rangle, \quad (6.1)$$

où la notation simplifiée du membre de droite sous entend que le premier nombre quantique est associé à la première particule et le second nombre quantique est associé à la deuxième particule. L'indiscernabilité de ces particules implique alors qu'un ket d'état tout aussi valable est donné par :

$$|s = 1/2, m''\rangle_1 |s = 1/2, m'\rangle_2 = |m'', m'\rangle, \quad (6.2)$$

où, par rapport à (6.1) on a échangé les deux nombres quantiques m' et m'' . Supposons alors qu'une mesure soit effectuée avec pour résultat que l'une des particules est dans l'état $+\hbar/2$ et l'autre particule dans l'état $-\hbar/2$. A priori, on ne peut pas savoir si le ket d'état à deux particules est l'état $|+-\rangle$ ou l'état $|-+\rangle$. Ces états sont d'ailleurs orthogonaux et représentent donc deux états différents dans lesquels peuvent se trouver les particules. Partir d'une combinaison linéaire d'états :

$$|1, 2\rangle = c_1 |+-\rangle + c_2 |-+\rangle, \quad (6.3)$$

ne lève pas l'ambiguïté puisque les résultats expérimentaux ne permettent pas de déterminer les coefficients c_1 et c_2 . La seule contrainte dont on dispose sur ces coefficients est la normalisation de l'état à deux particules qui conduit à : $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$. Cependant, on a toujours deux états orthogonaux disponibles :

— l'état triplet pour lequel : $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$ et qui correspond à une combinaison symétrique :

$$|1, 2\rangle_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle + |-+\rangle), \quad (6.4)$$

— l'état singulet pour lequel : $c_1 = -c_2 = 1/\sqrt{2}$ et qui correspond à une combinaison anti-symétrique :

$$|1, 2\rangle_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - |-+\rangle). \quad (6.5)$$

Ces deux états sont tout aussi valables l'un que l'autre pour rendre compte des résultats expérimentaux. Il existe donc une certaine dégénérescence (même résultat mesuré pour deux états orthogonaux) qui porte le nom de **dégénérescence d'échange**. Dans le cas des deux spins considérés ici, cette dégénérescence est de 2. Cette dégénérescence implique que l'état d'un système à deux particules identiques ne peut être complètement déterminé par la seule donnée d'un ECOC. C'est à ce niveau qu'intervient le 7^{ème} postulat, afin de lever la dégénérescence d'échange et par là même l'ambiguïté quant à la nature de l'état à deux particules.

Toutes ces considérations peuvent se généraliser au cas à N particules. Avant de présenter le 7^{ème} postulat nous allons, dans la prochaine section, introduire le formalisme permettant de traiter d'un système à nombre quelconque de particules.

6.3 Symétrie de permutation et groupe symétrique

6.3.1 L'opérateur de permutation

Soit $|k'\rangle_1 |k''\rangle_2 = |k', k''\rangle$ un ket d'état à deux particules où le premier nombre quantique (ici k') spécifie l'état de la particule 1 et le second (ici k'') celui de la particule 2. Ces nombres quantiques, k' et k'' , peuvent correspondre à des indices collectifs comprenant tous les degrés de liberté (internes et

orbitaux) associés à chaque état à une particule. On peut alors définir un opérateur de permutation P_{12} par son action sur un état à deux particules :

$$P_{12} |k', k''\rangle = |k'', k'\rangle. \quad (6.6)$$

L'opérateur de permutation échange bien les nombres quantiques (les états) associés aux deux particules. Par ailleurs, de cette définition, on déduit que : $P_{12} = P_{21}$ et $P_{12}^2 = \mathbb{1}$. L'opérateur de permutation est donc un opérateur hermitique de valeurs propres ± 1 correspondant à des fonctions propres symétriques ou anti-symétriques dans l'échange de deux indices.

Examinons maintenant l'action de P_{12} sur une observable. Soit Ω_1 et Ω_2 deux observables à une particule telles que :

$$\Omega_1 |k', k''\rangle = k' |k', k''\rangle, \quad \Omega_2 |k', k''\rangle = k'' |k', k''\rangle. \quad (6.7)$$

L'observable Ω_i agit ainsi dans l'espace \mathcal{E}_i . On a alors, d'une part :

$$P_{12} \Omega_1 |k', k''\rangle = k' P_{12} |k', k''\rangle = k' |k'', k'\rangle = \Omega_2 |k'', k'\rangle. \quad (6.8)$$

D'autre part :

$$P_{12} \Omega_1 |k', k''\rangle = P_{12} \Omega_1 P_{12}^{-1} P_{12} |k', k''\rangle = P_{12} \Omega_1 P_{12}^{-1} |k'', k'\rangle. \quad (6.9)$$

En identifiant les deux résultats, on définit alors l'action de P_{12} sur une observable à une particule de la manière suivante :

$$P_{12} \Omega_1 P_{12}^{-1} = \Omega_2, \quad P_{12} \Omega_2 P_{12}^{-1} = \Omega_1, \quad (6.10)$$

ce qui correspond au fait que pour 2 observables à une particule quelconques, l'opérateur P_{12} échange leurs indices.

On peut à ce point définir ce que l'on entend par invariance par permutation. On doit pour cela considérer l'hamiltonien H du système dont on suppose qu'il est composé de 2 particules. Par exemple, on peut considérer l'hamiltonien de l'atome d'hélium. Cet atome très simple est le deuxième élément de la classification périodique. Il possède deux électrons et est donc le premier élément à sortir de la classe des atomes hydrogénéoïdes. L'hamiltonien à deux électrons est donné par :

$$H = \underbrace{\frac{P_1^2}{2m} + \frac{P_2^2}{2m}}_{\text{énergie cinétique}} - \underbrace{\frac{Ze'^2}{R_1} - \frac{Ze'^2}{R_2}}_{\text{interaction électron-noyau}} + \underbrace{\frac{e'^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|}}_{\text{interaction électron-électron}}. \quad (6.11)$$

Clairement cet hamiltonien est invariant dans l'échange des indices 1 et 2. Formellement, ceci correspond au fait que :

$$\boxed{P_{12} H P_{12}^{-1} = H \quad \Rightarrow \quad [H, P_{12}] = 0 \quad (\text{invariance par permutation}).} \quad (6.12)$$

Il existe donc une base d'états propres commune à H et P_{12} . Or on sait que les kets propres de P_{12} sont les kets symétriques et anti-symétriques. Le ket d'état à deux électrons de l'atome d'hélium est donc soit symétrique soit anti-symétrique. Notons aussi que puisque P_{12} est une constante du mouvement, si le système est dans l'un de ces états à un certain instant $t = 0$ il le restera $\forall t$.

A partir de l'opérateur de permutation, on peut définir deux autres opérateurs. L'opérateur de symétrisation :

$$S_{12} = \frac{1}{2} (\mathbb{1} + P_{12}), \quad (6.13)$$

et l'opérateur d'anti-symétrisation :

$$A_{12} = \frac{1}{2} (\mathbb{1} - P_{12}). \quad (6.14)$$

Ces opérateurs sont hermitiques puisque P_{12} est hermitique. Par ailleurs, on a :

$$S_{12}^2 = S_{12}, \quad A_{12}^2 = A_{12}, \quad S_{12} A_{12} = A_{12} S_{12} = 0, \quad (6.15)$$

ce qui implique que ces opérateurs sont des projecteurs. Un état arbitraire peut être symétrisé (anti-symétrisé) par action de S_{12} (A_{12}) sur cet état. Considérons, par exemple, l'état :

$$c_1 |k', k''\rangle + c_2 |k'', k'\rangle, \quad (6.16)$$

qui n'a aucune symétrie particulière, les coefficients c_1 et c_2 étant quelconques. Après application de S_{12} , il vient :

$$S_{12} (c_1 |k', k''\rangle + c_2 |k'', k'\rangle) = \frac{c_1 + c_2}{2} (|k', k''\rangle + |k'', k'\rangle), \quad (6.17)$$

qui est bien symétrique. De même, après application de A_{12} , on obtient :

$$A_{12} (c_1 |k', k''\rangle + c_2 |k'', k'\rangle) = \frac{c_1 - c_2}{2} (|k', k''\rangle - |k'', k'\rangle), \quad (6.18)$$

qui est bien anti-symétrique.

Ces considérations s'étendent à un système constitué d'un nombre arbitraire de particules identiques :

$$P_{ij} |k', k'', \dots, k^i, \dots, k^j, \dots\rangle = |k', k'', \dots, k^j, \dots, k^i, \dots\rangle. \quad (6.19)$$

On a toujours $P_{ij} = P_{ji}$ et $P_{ij}^2 = \mathbb{1}$. Ces opérateurs sont des opérateurs hermitiques de valeurs propres ± 1 . Par contre : $[P_{ij}, P_{kl}] \neq 0$ en général. Notons que les opérateurs P_{ij} n'échangent que deux indices. Ce sont des **transpositions**. Une transposition est un cas particulier de **permutation**. Seules les transpositions satisfont à $P_{ij}^2 = \mathbb{1}$.

6.3.2 Le groupe symétrique

Dans le cas d'un système composé de N particules on peut définir une permutation quelconque de ces N objets que l'on notera P_λ . L'ensemble de ces permutations forme un groupe, le **groupe symétrique** noté S_N , qui a $N!$ éléments : $S_N = \{P_\lambda\}_{\lambda=1,2,\dots,N!}$. Une permutation quelconque se note :

$$P_{i_1, i_2, \dots, i_N} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & N \\ i_1 & i_2 & \dots & i_N \end{pmatrix}, \quad (6.20)$$

où la deuxième ligne représente le résultat de la permutation des objets présentés à la première ligne. Comme exemple, considérons le cas de 3 particules. Le groupe des permutations S_3 possède $3! = 6$ éléments. L'élément trivial est la permutation identité :

$$P_I = P_{123} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix}. \quad (6.21)$$

Il y a aussi 3 transpositions :

$$P_{213} = P_{21} = P_{12} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}, \quad P_{132} = P_{32} = P_{23} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix}, \quad P_{321} = P_{31} = P_{13} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix}, \quad (6.22)$$

où nous avons employé des notations plus compactes en accord avec ce qui a été dit plus haut. Il y a finalement 2 permutations circulaires :

$$P_{231} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}, \quad P_{312} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}. \quad (6.23)$$

Il existe une loi de composition interne qui permet de décomposer une permutation circulaire en deux transpositions. Par exemple : $P_{231} = P_{12}P_{13}$. Pour le voir, considérons le ket à trois particules $|k_1, k_2, k_3\rangle$. Alors : $P_{231} |k_1, k_2, k_3\rangle = |k_2, k_3, k_1\rangle$. Par ailleurs : $P_{12}P_{13} |k_1, k_2, k_3\rangle = P_{12} |k_3, k_2, k_1\rangle = |k_2, k_3, k_1\rangle$ ce qui démontre que la décomposition est correcte. De manière générale, toute permutation peut se décomposer en un produit de transpositions, mais la décomposition n'est pas unique. On peut toutefois, pour une permutation P_λ donnée, introduire le nombre σ_λ de transpositions servant à la décomposition. Ce nombre correspond à la **parité** de la permutation. Le nombre $(-1)^{\sigma_\lambda}$ correspond quant à lui à la **signature** de la permutation. Ainsi, en rapport avec la permutation circulaire P_{231} , on a $\sigma_{231} = 2$ et une signature $+1$ (permutation paire).

6.3.3 Opérateurs de symétrisation et d'antisymétrisation

On peut alors généraliser les formules donnant les opérateurs de symétrisation et d'anti-symétrisation au cas de N particules :

$$S = \frac{1}{N!} \sum_{\lambda=1}^{N!} P_{\lambda}, \quad A = \frac{1}{N!} \sum_{\lambda=1}^{N!} (-1)^{\sigma_{\lambda}} P_{\lambda}. \quad (6.24)$$

Dans le cas $N = 2$, ces expressions redonnent bien les équations (6.13) et (6.14). Notons que les opérateurs hermitiques A et S sont des projecteurs : $S^2 = S$, $A^2 = A$, $AS = SA = 0$. Cependant, dans le cas où $N > 2$, on a : $S + A \neq \mathbb{1}$ ce qui traduit le fait que $N! - 2$ états ne sont ni totalement symétriques, ni totalement anti-symétriques.

Comme illustration, considérons le cas de 3 particules identiques. Le ket d'état de départ est donné par : $|k_1, k_2, k_3\rangle$ où l'on suppose pour l'instant que les nombres quantiques k_1 , k_2 et k_3 sont différents. Sous l'action du groupe des permutations, on peut obtenir $3! = 6$ états différents à partir de cet état. La dégénérescence d'échange est donc de 6. Toutefois, parmi ces 6 états il n'y a qu'un seul état totalement symétrique et un seul état totalement anti-symétrique. Après action des opérateurs (6.24), ces derniers sont donnés par :

$$|1, 2, 3\rangle_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(|k_1, k_2, k_3\rangle \pm |k_2, k_1, k_3\rangle + |k_2, k_3, k_1\rangle \pm |k_3, k_2, k_1\rangle + |k_3, k_1, k_2\rangle \pm |k_1, k_3, k_2\rangle \right), \quad (6.25)$$

où le facteur de normalisation a été déterminé après action de l'opérateur de symétrisation et d'antisymétrisation. Les quatre autres états ne sont ni totalement symétriques ni totalement anti-symétriques.

Supposons maintenant que deux particules soient dans le même état. Par exemple : $k_1 = k_2 = k \neq k_3$. On voit alors que :

$$|k, k, k_3\rangle_{-} = 0. \quad (6.26)$$

Le ket totalement anti-symétrique est donc le ket nul ! Le ket symétrique est par contre non-nul et est donné par :

$$|k, k, k_3\rangle_{+} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|k, k, k_3\rangle + |k, k_3, k\rangle + |k_3, k, k\rangle \right), \quad (6.27)$$

où l'on a pris soin de redéterminer le facteur de normalisation pour que le ket symétrique soit correctement normalisé. De manière générale, le facteur de normalisation doit toujours être déterminé après symétrisation ou anti-symétrisation d'un ket donné. Pour un état à N particules où N_1 particules sont dans l'état 1, N_2 particules dans l'états 2, etc..., le facteur de normalisation est donné par :

$$\mathcal{N} = \sqrt{\frac{N_1! N_2! \cdots N_j!}{N!}}, \quad \sum_{k=1}^j N_k = N. \quad (6.28)$$

6.4 Bilan du cours

- En mécanique quantiques les particules identiques sont indiscernables.
- L'indiscernabilité des particules identiques entraîne une dégénérescence dite d'échange due à une invariance du système sous l'échange des nombres quantiques associés aux différentes particules. Cette invariance est elle-même associée à une symétrie : la symétrie de permutation.
- Il faut avoir des notions de base sur le groupe symétrique.
- Il faut savoir utiliser les opérateurs de symétrisation et d'antisymétrisation (6.24).

6.5 Références

- C. Aslangul, Tome 2, Chapitre 22.

- C. Cohen-Tannoudji et al. : Tome 2, Chapitre 14.
- A. Messiah, Tome 2, Chapitre 14.
- J. J. Sakurai, Chapitre 6.

6.6 Postulat de symétrisation (7ème postulat)

Septième Postulat (symétrisation) : Les systèmes composés de N particules identiques se subdivisent en deux grandes classes :

- les systèmes dont l'état est **totalelement symétrique** sous l'échange de n'importe quelle paire. Les particules associées sont des **bosons** qui obéissent à la statistique de Bose-Einstein :

$$P_{ij} |N \text{ bosons identiques}\rangle = +|N \text{ bosons identiques}\rangle \quad (\forall i, j). \quad (6.29)$$

- les systèmes dont l'état est **totalelement anti-symétrique** sous l'échange de n'importe quelle paire. Les particules associées sont des **fermions** qui obéissent à la statistique de Fermi-Dirac :

$$P_{ij} |N \text{ fermions identiques}\rangle = -|N \text{ fermions identiques}\rangle \quad (\forall i, j). \quad (6.30)$$

Encore plus remarquable est le lien entre spin et statistique :

Lien entre spin et statistique : Les systèmes composés de N particules identiques se subdivisent en deux grandes classes :

- les particules de spin demi-entier sont des fermions,
- les particules de spin entier sont des bosons.

Une conséquence immédiate de ce lien est que les fermions obéissent au **principe d'exclusion de Pauli**. Ce principe stipule que deux fermions ne peuvent occuper le même état. Comme on l'a vu dans le cas du ket d'état à trois particules, ceci découle de la structure même d'un état totalement anti-symétrique. Pour un ket d'état totalement anti-symétrique à N particules, on a de même :

$$|k_1, k_2, \dots, k_i, \dots, k_j, \dots\rangle_- = 0 \quad \text{pour } k_i = k_j. \quad (6.31)$$

Venons-en à quelques exemples, en commençant par les **particules élémentaires**. Les fermions fondamentaux sont les leptons (électron et neutrino), les quarks ainsi que les antileptons (positron) et antiquarks. Ces particules ont un spin 1/2 et sont les constituants élémentaires de la matière. Les bosons fondamentaux sont les bosons dits de jauge (photon, bosons Z et W , gluon) qui sont des particules de spin 1 ainsi que le boson de Higgs de spin 0. Ces particules sont responsables des interactions entre fermions : les photons de l'interaction électromagnétique, les bosons W et Z de l'interaction faible et le gluon de l'interaction forte.

Le lien entre spin et statistique s'étend aux **particules composites** en notant que, des propriétés de composition des moments cinétiques, une particule composée d'un nombre impair (pair) de fermions est un fermion (boson). Ainsi, les protons et neutrons constituant les noyaux atomiques sont des particules composites constituées de 3 quarks ; ces particules sont des fermions de spin 1/2. On peut alors en déduire la statistique des éléments du tableau périodique. Considérons en particulier l'atome d'hélium (He) et ses isotopes ^3He et ^4He . Ces éléments ont le même nombre de protons ($Z = 2$) mais diffèrent par le nombre de neutrons. Ainsi, l'hélium 3 est constitué de 2 protons, 1 neutron et 2 électrons soit 5 particules de spin 1/2 ; c'est donc un fermion (de spin 1/2). L'hélium 3 obéit à la théorie de Landau des liquides de Fermi (liquide neutre pour ^3He) tout comme les électrons des métaux normaux. Par contre, l'hélium 4 est constitué de 2 protons, 2 neutrons et 2 électrons soit 6 particules de spin 1/2 ; c'est donc un boson (de spin 0). L'hélium 4 devient superfluide à basse température ce qui est relié à la possible condensation dite de Bose-Einstein des bosons à basse température.

Notons que la Nature trouve des astuces remarquables pour contourner certaines propriétés statistiques, en particulier le principe d'exclusion de Pauli. Ainsi, la supraconductivité provient de l'appariement de fermions à basse température ; appariement qui conduit à la formation de paires dites de Cooper ; ces dernières sont des bosons qui peuvent donc condenser à une température inférieure à une certaine température critique. Dans le cas des supraconducteurs ordinaires (type dit BCS), l'appariement provient d'une attraction effective entre deux électrons due aux vibrations du réseau d'ions (phonons) sous-jacent. Il existe aussi des supraconducteurs non conventionnels

comme les supraconducteurs dits à haute température critique où le mécanisme d'appariement n'est pas encore bien compris.

6.7 Application au cas de deux électrons indépendants

La notion d'état à N particules et le 7^{ème} postulat sont le point de départ du **problème à N corps** : N particules en interaction entre elles. Des phénomènes extrêmement importants comme la supraconductivité en physique de la matière condensée reposent essentiellement sur l'importance des interactions entre électrons. Ces phénomènes sont cependant assez complexes et leur prise en compte exige bien souvent l'implémentation de méthode d'approximations. Nous aborderons ces méthodes aux prochains chapitres avec quelques applications à des systèmes simples en interaction. Dans ce paragraphe, nous allons considérer le cas plus simple où les particules sont **indépendantes**. Ceci signifie qu'elles n'interagissent pas **entre elles**; elle peuvent toutefois être soumises à un potentiel extérieur. Comme nous le verrons par la suite, le cas des particules indépendantes n'est pas totalement trivial puisque la statistique des particules induit certaines interactions effectives entre elles (interactions de nature statistique).

Dans toutes la suite, nous nous intéresserons à un système composé de 2 électrons indépendants. L'hamiltonien est donné par

$$H = \frac{\vec{P}_1^2}{2m} + \frac{\vec{P}_2^2}{2m} + V(\vec{R}_1) + V(\vec{R}_2), \quad (6.32)$$

et se réduit à la somme de 2 hamiltoniens à une particule :

$$H = \sum_{i=1}^2 H_i, \quad H_i = \frac{\vec{P}_i^2}{2m} + V(\vec{R}_i). \quad (6.33)$$

Notons que l'hamiltonien de l'atome d'hélium est de cette forme à condition de négliger le terme d'interaction entre électrons, le dernier terme de l'équation (6.11). La question qui se pose alors est de déterminer l'énergie et le ket propre associés à (6.32). On suppose d'emblée que l'on connaît les énergies propres et kets propres à une particule associés aux H_i ($i = 1, 2$). Notons ces kets propres $|k_i; s_i = 1/2, m_{s_i}\rangle$ où k_i est un indice collectif regroupant les nombre quantiques associés aux degrés de liberté orbitaux, par exemple $k = (n, l, m_l)$ pour un atome hydrogénoïde. L'énergie propre correspondante est alors notée E_{k_i} ou plus simplement E_i . En passant au cas à 2 particules, le ket d'état est donné par le produit tensoriel des kets à une particule correctement symétrisé et l'énergie totale correspond simplement à la somme des énergies à une particule. On peut ainsi écrire :

$$|\psi(1, 2)\rangle = |\phi(k_1, k_2)\rangle \otimes |\chi(m_{s_1}, m_{s_2})\rangle, \quad (6.34a)$$

$$E = E_{k_1} + E_{k_2}, \quad (6.34b)$$

où la partie orbitale $|\phi(k_1, k_2)\rangle$ et la partie de spin $|\chi(m_{s_1}, m_{s_2})\rangle$ restent à déterminer de manière à satisfaire au septième postulat.

Supposons que l'hamiltonien commute avec \vec{S}_{tot}^2 où $\vec{S}_{\text{tot}} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$. On a alors :

$$[\vec{S}_{\text{tot}}^2, H] = 0, \quad (6.35)$$

et le spin total est donc un bon nombre quantique qui permet d'indexer l'état à 2 particules. La partie de spin correspond alors à l'un des états suivants :

$$|\chi\rangle_+ = \begin{cases} |1, 1\rangle = |++\rangle \\ |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle + |-+\rangle) \\ |1, -1\rangle = |--\rangle \end{cases} \quad \text{triplet (symétrique)}, \quad (6.36a)$$

$$|\chi\rangle_- = |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - |-+\rangle) \quad \text{singulet (antisymétrique)}, \quad (6.36b)$$

où les kets associés aux états du triplet ($s_{\text{tot}} = 1$) sont tous symétriques et celui associé au singulet ($s_{\text{tot}} = 0$) est antisymétrique. On peut de même écrire le ket associé à la partie orbitale sous forme symétrique ou antisymétrique :

$$|\phi\rangle_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (|k_1, k_2\rangle + |k_2, k_1\rangle) \quad (\text{symétrique}), \quad (6.37a)$$

$$|\phi\rangle_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (|k_1, k_2\rangle - |k_2, k_1\rangle) \quad (\text{antisymétrique}). \quad (6.37b)$$

A ce point, on peut invoquer le 7^{ème} postulat qui va permettre d'explicitier l'état (6.34a) en spécifiant les parties orbitale et de spin. Pour le système à deux électrons (donc deux fermions) que l'on considère, ce dernier stipule que le ket d'état à deux particules doit être totalement antisymétrique :

$$P_{12} |\psi(1, 2)\rangle = P_{12}^{\text{orb}} P_{12}^{\text{spin}} |\psi(1, 2)\rangle = -|\psi(1, 2)\rangle, \quad (6.38)$$

où la décomposition de P_{12} tient compte du fait que le ket d'état est constituée d'une partie de spin et d'une partie orbitale. Le ket d'état est alors totalement anti-symétrique dans deux cas :

— partie de spin symétrique et partie orbitale antisymétrique :

$$|\psi(1, 2)\rangle = |\phi\rangle_- \otimes |\chi\rangle_+ \quad \text{triplet de spin}, \quad (6.39)$$

— partie orbitale symétrique et partie de spin antisymétrique :

$$|\psi(1, 2)\rangle = |\phi\rangle_+ \otimes |\chi\rangle_- \quad \text{singulet de spin}, \quad (6.40)$$

Sur cet exemple important, on voit donc que la partie orbitale dépend de la partie de spin même si aucune interaction spin-orbite n'est explicitement présente au niveau du hamiltonien à deux électrons. C'est la statistique de Fermi-Dirac qui est responsable de cette dépendance. On peut d'ailleurs écrire le ket d'état à deux particules de manière plus compacte :

$$|\psi_\varepsilon(1, 2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|k_1, k_2\rangle + \varepsilon |k_2, k_1\rangle) \otimes |s_{\text{tot}}, m_{s_{\text{tot}}}\rangle, \quad \varepsilon = 1 - s_{\text{tot}} (s_{\text{tot}} + 1), \quad (6.41)$$

où $\varepsilon = 1$ pour le singulet ($s_{\text{tot}} = 0$) et $\varepsilon = -1$ pour le triplet ($s_{\text{tot}} = 1$). Les états à deux particules $|\psi_\pm(1, 2)\rangle$ sont d'ailleurs qualifiés d'états singulet et triplet, respectivement. Notons qu'en l'absence d'interaction entre les deux électrons ces états orthogonaux sont dégénérés : ils ont la même énergie $E = E_1 + E_2$. On notera par ailleurs que si les électrons sont dans le même état orbital : $k_1 = k_2 = k$, alors $|\phi\rangle_- = 0$ et l'état triplet se réduit au ket nul. Ceci correspond au fait bien connu que deux électrons ne peuvent être dans la même orbitale que si leurs spins sont opposés. Dans ce cas, le ket d'état est unique et est donné par :

$$|\psi_+(1, 2)\rangle = |k, k\rangle \otimes |0, 0\rangle \quad (k_1 = k_2 = k \quad \text{singulet de spin}). \quad (6.42)$$

Notons enfin qu'il est aussi intéressant de passer en représentation-q. Dans ce cas, la fonction d'onde à deux particules s'écrit :

$$\psi_\varepsilon(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{k_1}(\vec{r}_1) \phi_{k_2}(\vec{r}_1) + \varepsilon \phi_{k_2}(\vec{r}_1) \phi_{k_1}(\vec{r}_2)) \otimes |s_{\text{tot}}, m_{s_{\text{tot}}}\rangle. \quad (6.43)$$

Dans ce cas, $|\psi_\varepsilon(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2$ représente la densité de probabilité de trouver un électron en \vec{r}_1 et un deuxième en \vec{r}_2 . Supposons que la partie de spin soit le triplet. La partie orbitale est alors antisymétrique. La fonction d'onde est alors donnée par :

$$\psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{k_1}(\vec{r}_1) \phi_{k_2}(\vec{r}_2) - \phi_{k_2}(\vec{r}_1) \phi_{k_1}(\vec{r}_2)) \otimes |1, m_{s_{\text{tot}}}\rangle. \quad (6.44)$$

Pour deux électrons dans un état triplet de spin, on remarque alors que :

- les électrons ont une densité de probabilité nulle d'être dans la même orbitale : $k_1 = k_2 = k$.
- les électrons ont une densité de probabilité nulle d'être au même point de l'espace : $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$. Ceci peut s'interpréter comme une répulsion qui empêche le contact entre deux électrons dans un état triplet. Cette répulsion est d'origine statistique. Elle donne lieu au **trou d'échange** (voir TD pour en savoir plus).

6.8 Bilan du cours

- Le septième postulat permet de lever la dégénérescence d'échange en prenant avantage des états totalement symétriques (bosons) et totalement anti-symétriques (fermions). Il faut connaître ce postulat ainsi que le lien entre spin et statistique.
- Pour un ensemble de particules indiscernables il faut savoir déterminer si ce sont des fermions ou des bosons et en déduire la symétrie du ket d'état à plusieurs particules, totalement anti-symétrique ou symétrique.
- Dans le cas de particules indépendantes, il faut comprendre que la statistique peut conduire à une certaine interaction effective entre les particules (interaction de nature statistique).

6.9 Références

6.10 Références

- C. Aslangul, Tome 2, Chapitre 22.
- C. Cohen-Tannoudji et al. : Tome 2, Chapitre 14.
- A. Messiah, Tome 2, Chapitre 14.
- J. J. Sakurai, Chapitre 6.

Chapitre 7

Méthodes d'approximation (cas stationnaire)

Considérons un système physique modélisé par un hamiltonien H . Un objectif de base de la mécanique quantique est alors de résoudre l'équation :

$$H|k\rangle = E_k|k\rangle, \quad (7.1)$$

permettant d'accéder aux kets propres $|k\rangle$ et aux états propres E_k de H . Il est très rare de pouvoir mener cette tâche de manière exacte ; l'atome d'hydrogène et l'oscillateur harmonique sont deux cas très particuliers où ceci est possible. Dans la vaste majorité des cas, on doit avoir recours à des solutions approchées. Il est donc d'importance cruciale de pouvoir disposer de *méthodes d'approximations*, c'est-à-dire de techniques qui permettent de garder un *contrôle* sur les approximations faites. Ce chapitre a pour objectif de présenter deux de ces méthodes : la méthode variationnelle et la théorie des perturbations. Dans toute la suite, on supposera que H ne dépend pas du temps et on ne s'intéressera qu'à la partie discrète de son spectre. Le nombre quantique k apparaissant dans l'équation (7.1) est donc un indice discret. On prendra pour convention que $k = 0$ indice l'état fondamental et que les $k > 0$ indiquent les états excités.

7.1 La méthode variationnelle

Cette méthode très puissante permet en principe d'accéder à l'état fondamental (voire aux états excités) d'un système dont on ne connaît rien *a priori*. Nous en donnons ici un aperçu très bref. Voir les références données à la fin de cette section pour plus de détails.

7.1.1 Présentation de la méthode

Tentons d'estimer la valeur de l'énergie de l'état fondamental E_0 de H en se donnant un ket variationnel $|\psi\rangle$ sensé être très proche du ket d'état fondamental $|0\rangle$. Pour cela on définit $E[|\psi\rangle]$, telle que :

$$E[|\psi\rangle] \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}, \quad (7.2)$$

où l'on a tenu compte du fait que le ket $|\psi\rangle$ n'est pas nécessairement normalisé. Le théorème de Ritz stipule alors que :

$$\boxed{E[|\psi\rangle] \geq E_0.} \quad (7.3)$$

Autrement dit, le choix d'un ket variationnel conduit à une borne supérieure pour E_0 .

Preuve : Même si on ne connaît pas les états propres exacts de H on peut formellement développer $|\psi\rangle$ sur la base des $\{|k\rangle\}$ et écrire :

$$|\psi\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} c_k |k\rangle, \quad (7.4)$$

où $c_k = \langle k|\psi\rangle \in \mathbb{C}$. On a alors :

$$E[|\psi\rangle] = \frac{\sum_{k=0}^{\infty} |c_k|^2 E_k}{\sum_{k=0}^{\infty} |c_k|^2} = E_0 + \frac{\sum_{k=1}^{\infty} |c_k|^2 (E_k - E_0)}{\sum_{k=0}^{\infty} |c_k|^2} \geq E_0, \quad (7.5)$$

où l'on a utilisé le fait que $E_k = E_k - E_0 + E_0$ et que $E_k > E_0$ pour tout $k > 0$.

Une autre manière d'interpréter ce théorème est de dire que tout ket propre exact $|k\rangle$ de H dont la valeur propre est E_k est un ket d'état qui rend $E[|\psi\rangle]$ stationnaire. Pour le voir, supposons que :

$$|\psi\rangle = |k\rangle + |\delta k\rangle, \quad (7.6)$$

où $|\delta k\rangle$ conduit à une petite déviation de $|\psi\rangle$ par rapport à $|k\rangle$. En substituant ce ket variationnel dans (7.2) et en ne gardant que les termes du premier ordre en δk , on obtient :

$$\delta E = E[|k\rangle + |\delta k\rangle] - E[|k\rangle] = \frac{\langle \delta k | H - E_k | k \rangle + \langle k | H - E_k | \delta k \rangle}{\langle k | k \rangle} + O(\delta k^2), \quad (7.7)$$

où l'on a posé : $E_k = \langle k | H | k \rangle / \langle k | k \rangle$. Ceci implique que $|k\rangle$ est un état propre exact de H et conduit donc à l'annulation des termes d'ordre 1. On démontre ainsi le fait que tout ket propre exact $|k\rangle$ rend $E[|\psi\rangle]$ stationnaire au sens du calcul des variations. Considérons en particulier le cas de l'état fondamental évoqué au début de cette section. Notons le ket variationnel associé : $|0\rangle + |\varepsilon\rangle$, où $|0\rangle$ est le ket exact. Un point important à remarquer est que si le ket variationnel ne diffère que d'un $\varepsilon \rightarrow 0$ par rapport au ket fondamental exact alors l'énergie associée à cet état ne sera surestimée que d'une quantité $\varepsilon^2 \ll \varepsilon \ll 1$ par rapport à la valeur exacte E_0 . C'est pour cette raison que la méthode variationnelle est très efficace.

Toute l'efficacité de la méthode variationnel réside dans le bon choix du ket variationnel. Cependant, la méthode variationnelle ne nous dit pas comment choisir ce ket variationnel. Pour cela il faut recourir à l'intuition physique ; par exemple, le comportement asymptotique de la fonction d'onde à grande distance ainsi que des considérations de symétrie. Une fois la forme de la fonction d'onde donnée, on peut en pratique s'aider en paramétrisant cette fonction par un ou plusieurs paramètres : $\lambda_1, \lambda_2, \dots$. Il s'agit alors d'évaluer $E[|\psi\rangle] \equiv E[\lambda_1, \lambda_2, \dots]$ et de minimiser cette fonction par rapport aux paramètres variationnels :

$$\frac{\partial E[|\psi\rangle]}{\partial \lambda_1}, \quad \frac{\partial E[|\psi\rangle]}{\partial \lambda_2}, \quad \dots \quad (7.8)$$

Ceci permet de déterminer la valeur optimale des paramètres λ_i qui doivent ensuite être substitués dans la fonction d'onde variationnelle et dans l'énergie associée à cet état.

7.1.2 Application à un atome hydrogéoïde

Afin d'illustrer la méthode, considérons tout d'abord le cas simple d'un atome d'hydrogéoïde de charge Z dans son état fondamental. L'objectif est d'obtenir, au moyen de la méthode variationnelle, la fonction d'onde de l'état fondamental ainsi que l'énergie de l'état fondamental. Une solution exacte est disponible dans ce cas, voir le paragraphe 4.6.3.3. Nous pourrions alors comparer le résultat obtenu au moyen de la méthode variationnelle au résultat exact. Comme point de départ, on choisit pour fonction d'onde variationnelle du fondamental :

$$\psi_\lambda(\vec{r}) = C e^{-\lambda \frac{r}{a_0}}, \quad (7.9)$$

où λ est un paramètre variationnel sans dimension, a_0 le rayon de Bohr réduit et C une constante de normalisation. La dépendance exponentielle a été choisie de manière arbitraire. On aurait tout aussi bien pu partir d'une dépendance algébrique ou d'une gaussienne ou tout autre fonction de carré sommable ce que l'on attend de la fonction d'onde associée à un état lié. Par ailleurs, la fonction variationnelle est à symétrie sphérique (elle ne dépend que de r et pas des angles) ce que l'on attend de la fonction d'onde de l'électron dans l'état fondamental ($n = 1$ et $l = 0$). Enfin, des grandeurs physiques entrant dans le modèle de l'atome d'hydrogéoïde, le seul paramètre ayant la

dimension d'une distance est le rayon de Bohr réduit. De cette manière le paramètre variationnel a pu être pris sans dimension. Après normalisation, la fonction d'onde variationnelle s'écrit :

$$\psi_\lambda(\vec{r}) = \left(\frac{\lambda^3}{\pi \tilde{a}_0^3} \right)^{1/2} e^{-\lambda \frac{r}{\tilde{a}_0}}. \quad (7.10)$$

Il s'agit maintenant d'évaluer $E[\lambda] = \langle \psi_\lambda | H | \psi_\lambda \rangle$ où H est l'hamiltonien de l'atome d'hydrogénoïde :

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2\mu} - \frac{Z e'^2}{R}. \quad (7.11)$$

Après calculs, le résultat est donné par :

$$E[\lambda] = \left(\frac{\lambda^2}{2} - Z \lambda \right) \frac{e'^2}{\tilde{a}_0}. \quad (7.12)$$

Le paramètre λ minimisant cette énergie est donné par :

$$\lambda_m = Z. \quad (7.13)$$

La méthode variationnelle conduit alors aux résultats suivants pour la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental :

$$\psi_{100}(\vec{r}) = \left(\frac{Z^3}{\pi \tilde{a}_0^3} \right)^{1/2} e^{-Z \frac{r}{\tilde{a}_0}}, \quad E_1 = -Z^2 \frac{e'^2}{2\tilde{a}_0}. \quad (7.14)$$

Remarquablement, ces résultats sont identiques aux résultats exacts, voir (4.77) pour la fonction d'onde et (4.62) pour l'énergie. Ceci provient du fait que la fonction d'onde variationnelle, (7.10), a précisément la même forme que la fonction d'onde exacte de l'état fondamental (4.77)! Tout autre forme de la fonction d'onde variationnelle conduirait à une énergie plus élevée.

7.1.3 Application à l'atome d'hélium

Considérons maintenant le cas d'un atome d'hélium. Cet atome très simple est le deuxième élément de la classification périodique. Il possède deux électrons et est donc le premier élément à sortir de la classe des atomes hydrogénoïdes. L'hamiltonien à deux électrons s'écrit :

$$H = \frac{P_1^2}{2m} + \frac{P_2^2}{2m} - \frac{Z e'^2}{R_1} - \frac{Z e'^2}{R_2} + \frac{e'^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|}, \quad (7.15)$$

où les deux premiers termes correspondent à l'énergie cinétique des électrons, les deux suivants à l'énergie d'interaction de chaque électron avec le potentiel central du noyau de charge $Z = 2$ pour l'hélium et le dernier terme à l'énergie d'interaction entre les deux électrons. Malgré la simplicité apparente de ce modèle, il n'y a pas de solution exacte pour l'atome d'hélium. La difficulté provient de l'interaction entre les deux électrons dont la prise en compte nécessite le recours à des méthodes d'approximation. Il se trouve que l'une des premières applications de la méthode variationnelle a concerné l'atome d'hélium. Nous allons reprendre ce calcul qui consiste à évaluer l'énergie d'ionisation de l'atome d'hélium. Cette énergie est définie comme l'énergie qu'il faut fournir pour exciter les deux électrons de l'état fondamental au bas du continuum. La valeur mesurée expérimentalement est donnée par :

$$E_I^{(\text{exp})} \approx 78.9698 \text{ eV} = 5.8066 \text{ Ry}. \quad (7.16)$$

D'après la discussion suivant l'équation (6.11), les états propres de (7.15) sont soit totalement symétriques soit totalement antisymétriques. Les particules concernées étant des fermions, c'est la solution totalement antisymétrique qu'il faut retenir. La fonction d'onde à deux électrons a la structure suivante :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(m_{s1}, m_{s2}), \quad (7.17)$$

où ϕ est la partie orbitale, χ la partie de spin. Puisque les deux électrons sont dans la même orbitale, correspondant à l'état fondamental, la partie orbitale doit être symétrique. Ceci fixe la partie de spin qui doit être antisymétrique et correspond donc à un état singulet. Reste à déterminer l'expression de la partie orbitale. Pour cela, commençons par négliger l'interaction entre électrons, le dernier terme dans (7.15). On se trouve alors avec deux électrons indépendants. La fonction d'onde est alors de la forme (6.42) et la partie orbitale s'écrit :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)}, \quad (7.18)$$

où $\psi_{100}(\vec{r})$ est la fonction d'onde (normalisée) à un électron de l'état fondamental d'un atome hydrogénoïde, (7.14). L'énergie associée à cet état est donnée par :

$$E^{(0)} = 2 \times 2^2 E_1 = 8 E_1 = -8 \frac{e'^2}{2a_0}. \quad (7.19)$$

En peut alors en déduire l'énergie d'ionisation de l'atome d'hélium en l'absence d'interaction entre les électrons :

$$E_I^{(0)} = -E^{(0)} = 8 \text{ Ry} = 108,8 \text{ eV}. \quad (7.20)$$

L'écart relatif à la valeur expérimentale est d'environ 38% ce qui n'est pas négligeable. Par ailleurs, la valeur théorique est supérieure à la valeur expérimentale. L'interaction entre les électrons devrait en principe améliorer ce résultat. Celle-ci étant répulsive, elle devrait réduire (en valeur absolue) $E^{(0)}$ et donc $E_I^{(0)}$.

On cherche maintenant à évaluer cette même énergie au moyen de la méthode variationnelle. Pour cela, on se donne la fonction d'onde variationnelle suivante associée à l'état fondamental :

$$\phi_\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\lambda^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{\lambda}{a_0}(r_1+r_2)}, \quad (7.21)$$

où λ est le paramètre variationnel. Cette fonction variationnelle est compatible avec les symétries du problème pour l'état fondamental de l'hélium (symétrie sphérique et tend vers 0 à l'infini). En fait, cette fonction a la même forme que dans le cas des électrons indépendants avec $Z \rightarrow \lambda$. Le paramètre λ correspond donc à la charge effective du noyau. Au moyen de cette fonction, on peut alors calculer l'énergie variationnelle : $E[\lambda] = \langle \phi_\lambda | H | \phi_\lambda \rangle$ (la partie de spin normalisée s'intègre trivialement et ne contribue pas à l'énergie). Après calculs, on obtient le résultat :

$$E[\lambda] = \left(\lambda^2 - 2\lambda \left(Z - \frac{5}{16} \right) \right) \frac{e'^2}{a_0}. \quad (7.22)$$

La valeur de λ_m minimisant $E[\lambda]$ est donnée par :

$$\lambda_m = Z - \frac{5}{16}, \quad (7.23)$$

ce qui correspond à une réduction de la charge effective du noyau. Ce résultat très important est l'une des manifestations les plus commune de l'effet des interactions entre électrons : **l'écrantage**. L'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hélium est alors estimée à :

$$E[\lambda_m] = -2 \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \text{ Ry}, \quad (7.24)$$

ce qui conduit à l'énergie d'ionisation suivante :

$$E_I^{(\text{var})} = +2 \left(2 - \frac{5}{16} \right)^2 \text{ Ry} = 2 \left(\frac{27}{16} \right)^2 \text{ Ry} \approx 5,69531 \text{ Ry}. \quad (7.25)$$

L'écart relatif par rapport au résultat expérimental est alors de 1,9% ce qui est maintenant assez proche de la valeur expérimentale. Le calcul présenté ici est proche du calcul original de E. A. Hylleraas de 1929¹. Ce dernier avait utilisé une fonction d'onde avec 6 paramètres variationnels ce qui permet de réduire l'écart à 0,026%. Depuis, des fonctions d'ondes de plus en plus complexes ont été utilisées. Par exemple, un calcul de 2002 de V. I. Korobov² utilisant 5200 paramètres variationnels conduit à un écart relatif de 0,0095%.

1. E. A. Hylleraas, *Z. Phys.* 48, 469 (1929)

2. V. I. Korobov, *Phys. Rev. A* 66 024501 (2002).

7.1.4 Bilan du cours

- La méthode variationnelle est une méthode très puissante qui permet en principe d'accéder à l'état fondamental d'un système dont on ne connaît a priori rien.
- La méthode variationnelle repose sur le choix d'une fonction d'onde variationnelle dépendant d'un certain nombre de paramètres variationnels. Un inconvénient de la méthode est qu'elle ne nous dit pas comment choisir la fonction variationnelle. Les paramètres variationnels sont déterminés en minimisant l'énergie variationnelle.
- Le choix d'une fonction variationnelle conduit à une borne supérieure pour l'énergie de l'état fondamental que l'on cherche à déterminer. Si la fonction d'onde variationnelle a la même forme que la fonction d'onde exacte, alors l'énergie variationnelle correspond précisément à l'énergie de l'état fondamental.

7.1.5 Références

- C. Aslangul, Tome 2, Chapitre 23.
- C. Cohen-Tannoudji et al., Tome 2, Complément E₁₁.
- A. Messiah, Tome 2, Chapitre 18.
- J. J. Sakurai, Chapitre 5.

7.2 Questions et petits exercices

- Faire tous les calculs du paragraphe 7.1.2.
- Faire tous les calculs du paragraphe 7.1.3.

7.3 Théorie des perturbations stationnaires

Une seconde méthode d'approximation est la théorie des perturbations stationnaires ou *méthode de Rayleigh-Schrödinger*. Connaissant la solution exacte d'un problème donné cette méthode permet d'obtenir de manière systématique les fonctions propres et énergies propres associées au système perturbé.

7.3.1 Position du problème

On considère un hamiltonien indépendant du temps que l'on sépare en deux parties :

$$H = H_0 + V, \quad (7.26)$$

où $V = 0$ est le problème que l'on suppose avoir pu résoudre de manière exacte. Les états propres notés $|n^{(0)}\rangle$ et les énergies propres notées $E_n^{(0)}$ de H_0 sont donc connus exactement :

$$\boxed{H_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle.} \quad (7.27)$$

Notre objectif est de trouver un *algorithme* permettant la détermination systématique des états propres et valeurs propres approchés de l'hamiltonien total :

$$\boxed{(H_0 + V) |n\rangle = E_n |n\rangle.} \quad (7.28)$$

L'opérateur V porte le nom de perturbation. Les états $|n\rangle$ sont les états perturbés et les énergies correspondantes E_n les énergies perturbées.

A ce point, une remarque importante s'impose : la notation V pour désigner la perturbation n'implique en rien que V corresponde à l'énergie potentielle totale du système. Par exemple, H_0 peut représenter :

$$\begin{aligned} H_0 &= \frac{\vec{P}^2}{2\mu} - \frac{Z e^2}{R} && \text{(atome hydrogénoïde),} \\ H_0 &= \frac{\vec{P}^2}{2\mu} + \frac{1}{2} m\omega^2 R^2 && \text{(oscillateur harmonique),} \end{aligned} \quad (7.29a)$$

que l'on sait résoudre exactement et où chaque hamiltonien contient un terme d'énergie cinétique et un terme d'énergie potentielle. Compte tenu de nos hypothèses de départ, on ne peut d'ailleurs pas prendre pour H_0 le hamiltonien d'une particule libre puisque ce dernier n'a pas d'état lié.³ Dans ce cadre, l'opérateur V contient des termes dont on ne sait pas tenir compte de manière exacte en présence de H_0 . Par exemple, V peut représenter l'interaction du système avec un champ électromagnétique externe ou, dans le cas d'un système à plusieurs particules, l'interaction entre les particules...

Afin de mieux comprendre l'implémentation de la méthode, il est utile de réécrire (7.28) de la manière suivante :

$$\boxed{(H_0 + gV) |n\rangle = E_n |n\rangle,} \quad (7.30)$$

où $g \in \mathbb{R}$ porte le nom de *constante de couplage* (sans dimension). Ce paramètre est introduit pour savoir combien de fois la perturbation entre en jeu. Un terme d'ordre g est ainsi un terme du premier ordre en V . Un terme d'ordre g^2 est un terme du deuxième ordre en V , etc... Le paramètre g peut varier de 0 à 1. Le cas $g = 0$ correspond au problème non perturbé. Dans le cas où $g = 1$, la perturbation joue tout son rôle. On s'attend à un passage "doux" du cas $g = 0$ ($|n^{(0)}\rangle$, $E_n^{(0)}$) au cas $g = 1$ ($|n\rangle$, E_n). La théorie des perturbations stationnaires repose alors sur un développement

3. Une théorie des perturbations ayant pour hamiltonien H_0 celui de la particule libre sera examinée au chapitre sur la diffusion. Dans ce cas la série perturbative porte le nom de série de Born par contraste avec la série de Rayleigh-Schrödinger que l'on étudie dans ce chapitre.

en puissance de g de $|n\rangle$ et E_n :

$$|n\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} g^k |n^{(k)}\rangle = |n^{(0)}\rangle + g |n^{(1)}\rangle + g^2 |n^{(2)}\rangle + \dots \quad (7.31a)$$

$$E_n = \sum_{k=0}^{\infty} g^k E_n^{(k)} = E_n^{(0)} + g E_n^{(1)} + g^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (7.31b)$$

où $|n\rangle$ et E_n sont supposées être des fonctions analytiques de g .

La méthode n'a d'intérêt que si l'on obtient une bonne estimation de $|n\rangle$ et E_n en ne considérant que les premiers termes du développement (typiquement le premier voire le deuxième). La perturbation doit donc être "faible". Elle peut cependant avoir une influence non-triviale sur les propriétés physiques du système (mesurable expérimentalement).

7.3.2 Remarques sur les séries perturbatives et leur nature

Dans le paragraphe précédent, nous avons introduit la constante sans dimension g de manière assez formelle. Dans la pratique, il est important d'extraire de $H = H_0 + V$ une grandeur sans dimension donnant l'importance relative de V par rapport à H_0 . Cette grandeur jouera le rôle de constante de couplage. Donnons un exemple en considérant l'interaction d'une charge électrique (le système) avec un champ électromagnétique quantifié constitué de photons (la sonde). La perturbation correspond au couplage entre les électrons et les photons. Sans même donner la forme de H , nous disposons d'emblée de trois constantes fondamentales : la charge élémentaire (e), la vitesse de la lumière (c) et la constante de Planck (\hbar). De ces trois constantes on peut construire une grandeur sans dimension notée α et qui est donnée par :

$$\alpha = \frac{e'^2}{\hbar c}. \quad (7.32)$$

Cette constante porte le nom de *constante de structure fine*. En électrodynamique quantique, elle joue le rôle de la constante de couplage entre les électrons et les photons. Sa valeur est faible : $\alpha \approx 1/137$, ce qui permet, *a priori*, de justifier l'utilisation de la théorie des perturbations. Les résultats prennent alors la forme de séries en α où plus un terme est d'ordre élevé et moins il contribue à la somme. La faiblesse de α fait d'ailleurs de l'électrodynamique quantique l'une des théories les plus précises qui existe avec un excellent accord entre les calculs basés sur la théorie des perturbations et les résultats expérimentaux. L'étude de l'électrodynamique quantique nécessite la quantification du champ électromagnétique; cet objectif sort du cadre de ce cours.⁴ Cependant, cet exemple illustre bien l'efficacité de l'analyse dimensionnelle dans l'extraction d'une constante de couplage sans dimension pour un problème donné.

Un exemple où un tel paramètre n'existe pas, et où la théorie des perturbations n'a pas de sens, est tout simplement l'atome d'hydrogène. Le cas $e'^2 = 0$ est la particule libre (ou état de diffusion) et l'on pourrait être tenté de traiter le terme en e'^2/r en perturbation. Cependant e'^2 a la dimension d'une énergie fois une longueur et n'a rien de "petit". En fait, on peut montrer que⁵ e'^2 ne joue même pas le rôle d'une constante de couplage. Elle permet essentiellement de fixer l'échelle d'énergie du problème, le Rydberg. Fort heureusement, dans le cas de l'atome d'hydrogène une solution exacte existe.⁶

Il existe toutefois des cas où l'approche perturbative est entièrement justifiée même lorsque la constante de couplage sans dimension n'est pas petite! En fait, le point fondamental à analyser concerne la convergence de la série perturbative. Le rayon de convergence d'une série perturbative dépend de la constante de couplage. Pour une constante de couplage donnée (petite ou pas) si la convergence est assurée alors l'approche perturbative est entièrement justifiée. Un cas exemplaire

4. En TD, la constante de structure fine apparaîtra dans l'étude des corrections relativistes à l'atome d'hydrogène.

5. Voir : E. Witten, "The 1 / N Expansion In Atomic And Particle Physics", Cargese Summer Inst. 1979.

6. Notons qu'il existe des problèmes pour lesquels la constante de couplage sans dimension est de l'ordre de 1. Dans ce cas, tous les termes de la série sont du même ordre. Ces problèmes sont dits de couplage fort et sont en général très difficiles à résoudre. Un exemple est donné par la chromodynamique quantique qui est la théorie décrivant l'interaction forte (interaction entre quarks et gluons) responsable de la cohésion des noyaux.

concerne l'interaction entre deux électrons d'un atome d'hélium que nous avons rencontré à plusieurs reprises, voir le paragraphe 7.1.3 pour un traitement variationnel. Dans le cas d'une approche perturbative, l'hamiltonien se subdivise en deux termes :

$$H = \underbrace{\frac{P_1^2}{2m} + \frac{P_2^2}{2m} - \frac{Ze'^2}{R_1} - \frac{Ze'^2}{R_2}}_{H_0} + \underbrace{\frac{e'^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|}}_V, \quad (7.33)$$

où la perturbation V correspond au dernier terme représentant l'interaction électron-électron et H_0 correspond alors à l'hamiltonien de deux électrons indépendants dans le champ coulombien d'un noyau de charge Z . Dans le cas du modèle décrit par (7.33), on peut montrer que la constante de couplage sans dimension caractérisant l'interaction entre les deux électrons est donné par $g = 1/Z$. Pour l'hélium, $Z = 2$, et $g = 0,5$ ce qui n'est pas particulièrement petit. Cependant, il a été démontré que la série perturbative converge pour $g < g_c \approx 1,09766$.⁷ Ce fait est remarquable puisqu'il implique que l'approche perturbative est justifiée même dans le cas où $g = 1$ (qui correspond à l'ion H^- pour lequel $Z = 1$). Le cas de la série perturbative associée à l'hélium est cependant très rare pour une double raison. Premièrement, il est en général très difficile de déterminer le rayon de convergence d'une série perturbative. Des arguments heuristiques peuvent être invoqués comme celui de Dyson pour l'électrodynamique quantique. Deuxièmement, la plupart des séries perturbatives en théorie quantique ne sont pas convergentes ! Par exemple, la série perturbative de l'électrodynamique quantique, qui est caractérisée par le petit paramètre α et dont on a dit qu'elle était l'une des théories les plus précises qui existe, a un rayon de convergence nul (argument de Dyson) ; c'est une série qui est dite asymptotique. En théorie quantique, la plupart des séries sont des **séries asymptotiques**. Ces séries sont aussi dites semi-convergentes.⁸ En pratique, elle peuvent donner une bonne estimation du résultat recherché si l'on tient compte seulement des premiers termes du développement (l'erreur est alors de l'ordre du premier terme négligé). Ceci est en accord avec l'approche perturbative que l'on souhaite exposer dans ce chapitre.

La discussion précédente a pour objectif d'illustrer la richesse et la complexité (mathématique et physique) inhérente aux séries perturbatives. Elle invite le lecteur à se méfier des conclusions généralement trop hatives et simplistes consistant à discréditer une approche perturbative sous prétexte que la constante de couplage n'est pas petite et/ou que la série ne converge pas. Les approches perturbatives sont généralement extrêmement fructueuses même si elles peuvent être compliquées à mettre en place et encore plus à justifier. A la fin de cette section nous reviendrons à la détermination de l'énergie d'ionisation de l'atome d'hélium au moyen de la théorie des perturbations. Le résultat sera comparé à celui obtenu par la méthode variationnelle.

7. J. D. Baker et al., Phys. Rev. A **41** 1247 (1989).

8. Un exemple de série asymptotique est donné par :

$$f(x) = 1 - \frac{1!}{x} + \frac{2!}{x^2} - \dots + (-1)^n \frac{n!}{x^n} + R_n(x), \quad (7.34)$$

où $R_n(x)$ est le reste. Cette série est divergente puisque $\lim_{n \rightarrow \infty} |u_{n+1}(x)/u_n(x)| = \lim_{n \rightarrow \infty} |n/x| \rightarrow \infty$ où $u_n(x) = (-1)^n n!/x^n$ est le terme d'ordre n . Cependant, ce développement donne une bonne estimation de la fonction pour x assez grand. Typiquement, pour un x donné, les termes successifs décroissent jusqu'au terme m tel que $m! \approx x$. Au-delà, les termes croissent (faire le test avec l'exemple donné pour $x = 4$, $x = 10$ et $x = 1000$). Une bonne estimation de $f(x)$ consiste alors à tronquer la série au niveau du terme le plus petit. La somme partielle donne alors une estimation de $f(x)$ avec une erreur de l'ordre du premier terme négligé. En suivant Poincaré, on dit que la série (divergente) donne un développement asymptotique de $f(x)$ si, pour une valeur fixée de n , on a :

$$\lim_{|x| \rightarrow \infty} x^n |f(x) - S_n(x)| = 0 \quad \text{où} \quad S_n(x) = \sum_{k=0}^n u_k(x), \quad (7.35)$$

même si :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} |x^n [f(x) - S_n(x)]| = \infty. \quad (7.36)$$

Pour un exposé pédagogique et en savoir plus, voir : H. J. W. Müller-Kirsten, "Introduction to Quantum Mechanics : Schrödinger Equation and Path Integral".

7.3.3 Le cas d'un système à deux niveaux (solution exacte et approximative)

On considère un système à deux niveaux (on peut penser à un spin 1/2 dans un champ magnétique constant) avec une base d'états propres non-perturbés $|1^{(0)}\rangle$ et $|2^{(0)}\rangle$ d'énergies propres non-perturbées $E_1^{(0)}$ et $E_2^{(0)}$, respectivement. L'hamiltonien du système (incluant la perturbation) est donné par :

$$H = \underbrace{E_1^{(0)} |1^{(0)}\rangle\langle 1^{(0)}| + E_2^{(0)} |2^{(0)}\rangle\langle 2^{(0)}|}_{H_0} + \underbrace{g V_{12} |1^{(0)}\rangle\langle 2^{(0)}| + g V_{21} |2^{(0)}\rangle\langle 1^{(0)}|}_{gV}, \quad (7.37)$$

où V_{12} et V_{21} désignent les éléments de matrice de la perturbation dans la base $\{|1^{(0)}\rangle, |2^{(0)}\rangle\}$. En effet, le passage à la représentation matricielle avec pour convention :

$$|1^{(0)}\rangle \doteq \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |2^{(0)}\rangle \doteq \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (7.38)$$

donne :

$$H \doteq \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & g V_{12} \\ g V_{21} & E_2^{(0)} \end{pmatrix}. \quad (7.39)$$

Notons que la perturbation est purement non-diagonale. Les éléments diagonaux, V_{11} et V_{22} , ont été négligés dès le départ. Ils ne posent en effet aucun problème puisqu'ils peuvent être inclus dans une redéfinition des énergies non-perturbées $E_{1,2}^{(0)}$. Dans la suite, on se concentrera sur l'effet des termes non-diagonaux qui sont les termes non-triviaux. Notons par ailleurs qu'avec $g \in \mathbb{R}$, ce que l'on supposera par la suite pour simplifier les calculs, l'hermiticité de l'hamiltonien impose : $V_{12} = V_{21}^*$.

Résoudre l'équation aux valeurs propres revient à diagonaliser l'hamiltonien H . Dans le cas présent d'un système à deux niveaux, ceci peut être fait exactement. A partir de (7.39), on obtient pour les énergies propres de l'hamiltonien total :

$$E_{2,1} = \frac{E_1^{(0)} + E_2^{(0)}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}{2}\right)^2 + g^2 |V_{12}|^2}. \quad (7.40)$$

Ce résultat est valable quel que soit l'intensité de la perturbation, c'est-à-dire quelque soit la valeur de $g|V_{12}|$. Il permet de définir ce que l'on entend par perturbation faible ; cette dernière doit satisfaire à :

$$g|V_{12}| \ll \frac{|E_1^{(0)} - E_2^{(0)}|}{2}, \quad (7.41)$$

qui fait intervenir la *différence* des énergies non-perturbées. Lorsque cette condition est satisfaite, on peut utiliser le fait que : $\sqrt{1+x} \approx 1 + x/2 - x^2/8 + \dots$. A l'ordre le plus bas incluant V , on obtient alors :

$$E_{2,1} = \frac{E_1^{(0)} + E_2^{(0)}}{2} \pm \frac{|E_1^{(0)} - E_2^{(0)}|}{2} \left(1 + \frac{2g^2 |V_{12}|^2}{(E_1^{(0)} - E_2^{(0)})^2} \right) + \dots \quad (7.42)$$

En supposant que : $E_2^{(0)} > E_1^{(0)}$, ceci conduit à :

$$E_2 = E_2^{(0)} + \frac{g^2 |V_{12}|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} + \dots, \quad E_1 = E_1^{(0)} - \frac{g^2 |V_{12}|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} + \dots \quad (7.43)$$

L'équation (7.43) est un résultat perturbatif. Ce résultat montre que la première correction est du *second ordre* en V (elle fait intervenir un terme en g^2). Son domaine de validité est donné par (7.41).

Sur cet exemple, on constate aussi qu'il y a **une répulsion entre les niveaux connectés par la perturbation**. En effet, nous avons déjà supposé que $E_2^{(0)} > E_1^{(0)}$; l'équation (7.43) conduit à :

$$E_2 - E_1 = E_2^{(0)} - E_1^{(0)} + \frac{2g^2 |V_{12}|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} > E_2^{(0)} - E_1^{(0)}. \quad (7.44)$$

Les niveaux perturbés sont donc davantage séparés en énergie que les niveaux non-perturbés (ajouter une figure).

Lorsque l'on présente un résultat perturbatif il faut toujours spécifier son domaine de validité, c'est-à-dire spécifier une condition du type (7.41). Dans le cas présent, le paramètre de contrôle g peut nous aider à réduire l'effet de la perturbation de manière à satisfaire à (7.41). Cependant, l'approche perturbative n'est pas toujours justifiée même dans le cas où $g \rightarrow 0$. L'exemple le plus frappant est le cas où $E_2^{(0)} = E_1^{(0)}$. Sachant que les états $|1^{(0)}\rangle$ et $|2^{(0)}\rangle$ sont distincts, ce cas correspond à des **niveaux dégénérés**. La pathologie est grave : d'après l'équation (7.43) la *première correction diverge* ! Si l'on avait poussé le développement perturbatif à des ordres plus élevés, chaque terme divergerait dans la limite $E_2^{(0)} \rightarrow E_1^{(0)}$. En fait, l'équation (7.43) n'est jamais satisfaite pour des niveaux dégénérés. En règle générale il faut traiter séparément les cas non-dégénéré et dégénéré.

Reprenons donc l'analyse du cas dégénéré à partir de la solution exacte : (7.40). En posant $E_2^{(0)} = E_1^{(0)} = E^{(0)}$ dans cette équation, on obtient :

$$E_{1,2} = E^{(0)} \pm g |V_{12}|, \quad (7.45)$$

qui est une solution tout à fait régulière. Cette solution montre par ailleurs que la première correction est cette fois du *premier ordre* en V . On constate qu'il y a toujours une répulsion entre les niveaux.

L'analyse du système à deux niveaux est extrêmement instructive puisque ce cas est exactement soluble. Il permet de comprendre ce que l'on entend par développement perturbatif et domaine de validité d'un tel développement. Il montre aussi l'importance de bien séparer le cas non-dégénéré du cas dégénéré. Dans la suite nous allons présenter le formalisme général de la théorie des perturbations pour un système avec un nombre quelconque de niveaux. Nous analyserons d'abord le cas non-dégénéré. Nous présenterons ensuite brièvement la manière de traiter le cas dégénéré.

7.3.4 Développement formel (cas non dégénéré)

On considère un système avec un nombre quelconque de niveaux non dégénérés. On doit résoudre :

$$(H_0 + gV) |n\rangle = E_n |n\rangle. \quad (7.46)$$

Pour $g \neq 0$, on a : $\Delta E_n = E_n - E_n^{(0)} \neq 0$. L'équation aux valeurs propres peut alors se mettre sous la forme :

$$(E_n^{(0)} - H_0) |n\rangle = (gV - \Delta E_n) |n\rangle, \quad (7.47)$$

où l'on connaît les kets propres et valeurs propres de $E_n^{(0)} - H_0$. A ce point, on pourrait être tenté d'inverser cet opérateur. C'est la bonne démarche à suivre. Il faut cependant prendre garde au fait l'inverse $1/(E_n^{(0)} - H_0)$ n'est pas bien défini. En particulier :

$$\frac{1}{E_n^{(0)} - H_0} |n^{(0)}\rangle = \frac{1}{0} |n^{(0)}\rangle (!!!). \quad (7.48)$$

Il se trouve que le ket $(gV - \Delta E_n) |n\rangle$ a une composante **nulle** suivant $|n^{(0)}\rangle$. En effet, en projetant ce ket sur $|n^{(0)}\rangle$, en utilisant l'équation (7.47) et le fait que : $(E_n^{(0)} - H_0)|n^{(0)}\rangle = 0$, on obtient :

$$\langle n^{(0)} | (gV - \Delta E_n) |n\rangle = \langle n^{(0)} | (E_n^{(0)} - H_0) |n\rangle = 0. \quad (7.49)$$

On en déduit donc que :

$$\boxed{\Delta E_n = E_n - E_n^{(0)} = g \frac{\langle n^{(0)} | V |n\rangle}{\langle n^{(0)} | n\rangle}}. \quad (7.50)$$

Définissons alors l'opérateur de projection sur l'état $|n^{(0)}\rangle$ que l'on notera P_n ainsi que son complémentaire ϕ_n :

$$P_n = |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}|, \quad \phi_n = \mathbf{1} - P_n = \sum_{k \neq n} |k^{(0)}\rangle\langle k^{(0)}|, \quad (7.51)$$

où nous avons utilisé le fait que les $\{|n^{(0)}\rangle\}$ forment une base et donc que : $\sum_k |k^{(0)}\rangle\langle k^{(0)}| = \mathbf{1}$. On a alors :

$$\frac{1}{E_n^{(0)} - H_0} \phi_n = \sum_{k \neq n} \frac{1}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |k^{(0)}\rangle\langle k^{(0)}|, \quad (7.52)$$

qui est *bien défini* pour un système *non dégénéré* : $E_n^{(0)} \neq E_k^{(0)}$ ($\forall k \neq n$).

Par ailleurs :

$$\begin{aligned} (gV - \Delta E_n) |n\rangle &= \mathbf{1} (gV - \Delta E_n) |n\rangle = \left(\underbrace{\sum_k |k^{(0)}\rangle\langle k^{(0)}|}_{=P_n + \phi_n} \right) (gV - \Delta E_n) |n\rangle \\ &= \underbrace{P_n (gV - \Delta E_n) |n\rangle}_{=0} + \phi_n (gV - \Delta E_n) |n\rangle. \end{aligned} \quad (7.53)$$

On a donc :

$$(gV - \Delta E_n) |n\rangle = \phi_n (gV - \Delta E_n) |n\rangle. \quad (7.54)$$

L'équation (7.47) peut alors s'écrire : $(E_n^{(0)} - H_0) |n\rangle = \phi_n (gV - \Delta E_n) |n\rangle$ où l'on peut alors inverser $E_n^{(0)} - H_0$. Ceci conduit à :

$$\boxed{|n\rangle = c_n(g) |n^{(0)}\rangle + \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0} \phi_n (gV - \Delta E_n) |n\rangle.} \quad (7.55)$$

Le premier terme du membre de droite a été ajouté de manière à ce que, lorsque $g \rightarrow 0$, $|n\rangle \rightarrow |n^{(0)}\rangle$ (on a aussi : $E_n \rightarrow E_n^{(0)}$ soit $\Delta E_n \rightarrow 0$). Ceci implique que : $\lim_{g \rightarrow 0} c_n(g) = \lim_{g \rightarrow 0} \langle n^{(0)} | n \rangle = 1$. **Par convention**, plutôt que de normaliser l'état perturbé en imposant $\langle n | n \rangle = 1$, nous allons imposer :

$$\boxed{c_n(g) = \langle n^{(0)} | n \rangle = 1 \quad \forall g.} \quad (7.56)$$

L'équation (7.50) devient alors : $\Delta E_n = g \langle n^{(0)} | V | n \rangle$. Nous avons donc reformulé l'équations aux kets propres et valeurs propres (7.47) sous la forme de deux équations :

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0} \phi_n (gV - \Delta E_n) |n\rangle, \quad (7.57a)$$

$$\Delta E_n = E_n - E_n^{(0)} = g \langle n^{(0)} | V | n \rangle. \quad (7.57b)$$

La première équation permet d'accéder à l'état perturbé et la seconde à l'énergie perturbée. Jusqu'à présent, aucune approximation n'a été faite si bien que ces deux équations sont *exactes*.

Dans ce cadre, on peut implémenter la théorie des perturbations par un développement en puissance de g :

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + g |n^{(1)}\rangle + g^2 |n^{(2)}\rangle + \dots, \quad (7.58a)$$

$$\Delta E_n = E_n - E_n^{(0)} = g E_n^{(1)} + g^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (7.58b)$$

que l'on injecte dans les équations (7.57). L'expression générale des corrections s'obtient alors en identifiant les termes de même puissance de g . Pour l'énergie, ceci conduit à :

$$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle, \quad (7.59a)$$

$$E_n^{(2)} = \langle n^{(0)} | V | n^{(1)} \rangle, \quad (7.59b)$$

$$\dots \quad (7.59c)$$

$$E_n^{(N)} = \langle n^{(0)} | V | n^{(N-1)} \rangle, \quad (7.59d)$$

où l'on remarque que la correction d'ordre N en énergie dépend de la correction d'ordre $N - 1$ au ket propre associé. Ainsi, la correction d'ordre 1, $E_n^{(1)}$, est totalement déterminée par la moyenne de la perturbation dans l'état non perturbé. Pour le ket propre perturbé, des manipulations similaires conduisent à :

$$|n^{(1)}\rangle = \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0} \phi_n (V - E_n^{(1)}) |n^{(0)}\rangle, \quad (7.60a)$$

$$|n^{(2)}\rangle = \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0} \phi_n \left((V - E_n^{(1)}) |n^{(1)}\rangle - E_n^{(2)} |n^{(0)}\rangle \right), \quad (7.60b)$$

$$\dots \quad (7.60c)$$

où la correction d'ordre N au ket propre dépend de la correction d'ordre $N - 1$ au ket propre associé et d'ordre N à l'énergie propre. Ordre par ordre ces équations permettent de déterminer les corrections au ket propre et à l'énergie propre en fonction des kets propres et énergies propres non-perturbés (ainsi que d'éléments de matrice de V entre états non perturbés). Voyons comment cela fonctionne à bas ordre ; pour $|n^{(1)}\rangle$ on peut écrire :

$$|n^{(1)}\rangle = \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0} \left(\sum_{k \neq n} |k^{(0)}\rangle \langle k^{(0)}| \right) (V - E_n^{(1)}) |n^{(0)}\rangle \quad (7.61)$$

$$= \sum_{k \neq n} \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0} |k^{(0)}\rangle \left(\langle k^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle - E_n^{(1)} \underbrace{\langle k^{(0)}|n^{(0)}\rangle}_{=0 \text{ (} k \neq n)} \right). \quad (7.62)$$

On obtient finalement :

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle k^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |k^{(0)}\rangle, \quad (7.63)$$

ce qui détermine la correction en énergie au deuxième ordre :

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle k^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle \langle n^{(0)}|V|k^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (7.64)$$

On peut poursuivre et donner les expressions de $|n^{(2)}\rangle$, $E_n^{(3)}$, ... les expressions deviennent assez rapidement compliquées. En pratique, on se limitera aux corrections les plus basses, d'ordre 1 pour le ket et l'énergie. Si la correction en énergie d'ordre 1 est nulle (ce qui peut provenir d'une symétrie du problème ou d'une règle de sélection) alors on évaluera la correction en énergie d'ordre 2.

En conclusion, les équations suivantes sont d'importance cruciale :

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + g \sum_{k \neq n} \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |k^{(0)}\rangle + \dots \quad (7.65a)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + g V_{nn} + g^2 \sum_{k \neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots \quad (7.65b)$$

où $V_{kn} = \langle k^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle$.

Ces équations montrent que :

- la correction au premier ordre en énergie au niveau n est très simple : c'est la moyenne de V dans l'état *non-perturbé* correspondant, $|n^{(0)}\rangle$.
- pour $V_{nn} = 0$ et dans le cas d'un système à deux niveaux, l'équation (7.65b) redonne bien le résultat (7.43).
- il y a une répulsion entre deux niveaux i et j connectés par la perturbation (pour lesquels $V_{ij} \neq 0$). En d'autres termes, deux niveaux connectés par la perturbation ne se croisent jamais quelle que soit la valeur de V_{ij} .

- sous l'effet de la perturbation le vecteur d'état $|n\rangle$ acquiert des composantes non-nulles dans des directions orthogonales à $|n^{(0)}\rangle$:

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \underbrace{g \sum_{k \neq n} \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |k^{(0)}\rangle}_{\text{composantes perpendiculaires à } |n^{(0)}\rangle} + \dots \quad (7.66)$$

Ceci traduit le fait que la perturbation mélange les états qu'elle connecte (états pour lesquels $V_{kn} \neq 0$).

- au second ordre, l'énergie de l'état fondamental est *réduite*. En effet, supposons que l'état fondamental soit repéré par l'indice $n = 0$. On a : $E_k^{(0)} > E_0^{(0)}$ ($\forall k \neq 0$). Donc :

$$E_0 = E_0^{(0)} + g V_{00} + g^2 \underbrace{\sum_{k \neq 0} \frac{|V_{k0}|^2}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}}}_{<0} + O(g^3). \quad (7.67)$$

7.3.5 Cas d'un niveau dégénéré

Les équations (7.65) ne s'appliquent plus lorsqu'il existe au moins un $p \neq n$ tel que : $E_p^{(0)} = E_n^{(0)}$. Dans ce cas, la série perturbative diverge ordre par ordre. Il faut donc reprendre le raisonnement dès le départ.

Considérons un niveau *non-perturbé* r -fois dégénéré, c'est-à-dire un niveau d'énergie $E_m^{(0)}$ commun à r états orthogonaux $\{|m_j^{(0)}\rangle\}_{j=1,2,\dots,r}$. Ces derniers sont spécifiés de manière unique en se donnant une observable, disons A , commutant avec H_0 (ou plusieurs observables si nécessaire) ; l'indice m_j est donc un indice collectif regroupant les nombres quantiques associés à H_0 et A . On s'intéresse dans toute la suite au cas où V ne commute pas avec A ou une quelconque observable formant un ECOOC avec H_0 (sinon, le problème serait trivial). Les états $\{|m_j^{(0)}\rangle\}_{j=1,2,\dots,r}$ forment un sous-espace \mathcal{E}_m de dimension r de l'espace total des états \mathcal{E} . Puisque ces niveaux sont dégénérés, toute combinaison linéaire de ces états est elle-même un état d'énergie $E_m^{(0)}$ et appartient donc à \mathcal{E}_m . A l'ordre le plus bas en théorie des perturbations, l'idée est alors de choisir la combinaison linéaire de ces états qui *diagonalise* la perturbation. Dans cette base, $V_{mn} = 0$ ($m \neq 0$) et l'on évite les divergences.

Afin d'illustrer ce propos, revenons au cas du système à deux niveaux, (7.39), en supposant que $E_1^{(0)} = E_2^{(0)} = E^{(0)}$. La diagonalisation de H conduit à :

$$E_{\pm} = E^{(0)} \pm g|V_{12}|, \quad (7.68a)$$

$$|\psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|1^{(0)}\rangle + |2^{(0)}\rangle \right), \quad (7.68b)$$

en accord avec l'équation (7.45) pour les énergies propres. Remarquons à ce point que ces énergies perturbées sont différentes : $E_+ > E_-$. La perturbation a donc **levé la dégénérescence**. On remarque aussi que les kets propres $|\psi_{\pm}\rangle$ ne sont que de simples combinaisons linéaires des états non perturbés. Dans la base associée à ces kets propres, le hamiltonien est bien diagonal : $H = E_+|\psi_+\rangle\langle\psi_+| + E_-|\psi_-\rangle\langle\psi_-|$. On peut alors mettre la correction en énergie au premier ordre pour un niveau dégénéré sous la même forme que dans le cas non-dégénéré. Souvenons-nous que dans ce dernier cas : $E_n = E_n^{(0)} + g \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle$. Dans le cas dégénéré, une formule similaire est valable sauf qu'au lieu des $|n^{(0)}\rangle$ on prend une combinaison linéaire des états non-perturbés dégénérés :

$$E_{\pm} = E^{(0)} + g \langle \psi_{\pm}|V|\psi_{\pm}\rangle. \quad (7.69)$$

Notons finalement que, dans le cas à deux niveaux, le sous-espace dégénéré correspond à l'espace total des états. Le résultat (7.68) est donc exact et il n'y a pas de termes d'ordre plus élevé. Dans le cas d'un système à $N > 2$ niveaux avec $2 < r \leq N$ niveaux dégénérés, des corrections supplémentaires apparaissent. Il peut être important d'évaluer ces corrections supplémentaires lorsque la correction d'ordre 1 est nulle.

Nous n'analyserons pas davantage le cas dégénéré (voir les références données à la fin de cette section pour en apprendre davantage). De manière générale, pour un système avec un nombre quelconque de niveaux dont certains sont dégénérés, la stratégie à suivre est de **se placer dans le sous-espace des états non-perturbés dégénérés et d'y diagonaliser** $H = H_0 + V$. La perturbation peut alors lever (au moins partiellement) la dégénérescence des niveaux considérés.

7.3.6 Application à l'atome d'hélium

En TD, on verra comment la théorie des perturbations peut s'appliquer au cas d'un atome d'hydrogène sous champ électrique. Ce modèle important conduit à l'effet Stark quadratique (illustration de la théorie des perturbations dans le cas non dégénéré) et linéaire (illustration de la théorie des perturbations dans le cas dégénéré).

Dans ce paragraphe, nous allons reprendre le calcul de l'énergie de l'atome d'hélium au moyen de la théorie des perturbations ; ce calcul avait déjà été mené au paragraphe 7.1.3 au moyen de la méthode variationnelle. Comme le montre l'équation (7.33), la perturbation est le terme d'interaction entre les deux électrons. L'hamiltonien non perturbé est celui de deux électrons indépendants dont on connaît les états et énergies propres, voir 6.7. Dans le cas de l'hélium, ces derniers ont été déterminés au 7.1.3, résultats que l'on redonne ici pour plus de clareté :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)}, \quad E^{(0)} = -8 \frac{e'^2}{2a_0}. \quad (7.70)$$

Comme on l'avait alors remarqué, l'écart relatif à la valeur expérimentale (7.16) est d'environ 38% ce qui n'est pas négligeable. Afin de se rapprocher du résultat expérimental, les interactions entre électrons doivent être prises en compte.

Appliquons les formules de théorie des perturbation dans le cas d'un niveau non-dégénéré. La correction du premier ordre à l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hélium due à l'interaction entre les électrons est donnée par la moyenne de l'opérateur d'interaction entre les électrons dans l'état fondamental à deux particules :

$$\Delta E^{(1)} = \langle \phi | \frac{e'^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} | \phi \rangle = e'^2 \int \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \psi_{100}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2), \quad (7.71)$$

où l'on a utilisé la relation de fermeture dans la base des positions et le fait que l'opérateur d'interaction est diagonal dans cette base. Après calculs, la correction est donnée par :

$$\Delta E^{(1)} = \frac{5Z}{4} \frac{e'^2}{2a_0}, \quad (7.72)$$

ce qui conduit à une l'expression suivante pour l'énergie de l'état fondamental :

$$E = E^{(0)} + \Delta E^{(1)} = \left(-2Z^2 + \frac{5Z}{4} \right) \frac{e'^2}{2a_0}. \quad (7.73)$$

On en déduit l'énergie d'ionisation perturbée :

$$E_I^{(\text{pert1})} = - \left(-8 + \frac{5}{2} \right) \text{Ry} = 5,5 \text{Ry}. \quad (7.74)$$

L'écart relatif par rapport au résultat expérimental est de 5,2% ce qui constitue bien une amélioration par rapport au cas des électrons indépendants mais est moins bon que le résultat obtenu au moyen de la méthode variationnelle à un paramètre (7.25).

On peut améliorer le résultat perturbatif en incluant la correction du second ordre. Cette correction réduit toujours l'énergie de l'état fondamental. Elle est donnée par :

$$\Delta E^{(2)} = -0.31532 \text{Ry}, \quad (7.75)$$

ce qui conduit à :

$$E = E^{(0)} + \Delta E^{(1)} + \Delta E^{(2)} = \left(-2Z^2 + \frac{5Z}{4} - 0.31532 \right) \frac{e'^2}{2a_0}. \quad (7.76)$$

L'énergie d'ionisation est alors donnée par :

$$E_I^{(\text{pert}2)} = -(-5,5 - 0.31532) \text{ Ry} = 5,81532 \text{ Ry}. \quad (7.77)$$

L'écart relatif par rapport au résultat expérimental est maintenant de 0,15% ce qui est meilleur que le résultat obtenu au moyen de la méthode variationnelle à un paramètre (7.25). A l'ordre 13 en théorie des perturbations l'écart relatif est réduit à 0,0095%, une précision égale au calcul utilisant 5200 paramètres variationnels. L'énergie d'ionisation a été calculée en allant jusqu'à l'ordre 401 en théorie des perturbations par J. D. Baker et al., Phys. Rev. A **41** 1247 (1989).

7.3.7 Bilan du cours

- L'objectif de la théorie des perturbations stationnaires est de résoudre l'équation aux valeurs propres : $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ où $H = H_0 + V$ où V porte le nom de perturbation. On suppose que l'on connaît tout de H_0 et on cherche à évaluer l'effet de V . La méthode s'applique à l'état fondamental ainsi qu'aux états excités d'un système quantique. Seuls les états liés ont été considérés.
- Il existe un cas très important d'un système exactement soluble en présence d'une perturbation stationnaire : c'est le cas d'un système à deux niveaux. Ce cas rend compte de la répulsion de niveaux dont est responsable la perturbation.
- Dans le cas d'un nombre arbitraire de niveaux, il n'y a généralement pas de solution exacte et il faut recourir à une approche perturbative. On distingue le cas de niveaux non-perturbés dégénérés et non dégénérés.
- Les formules très importantes à connaître dans le cas non dégénéré sont : (7.65). La correction du second ordre réduit l'énergie de l'état fondamental (c'est une conséquence de la répulsion de niveaux). L'approche perturbative est généralement justifiée lorsque l'élément de matrice de V entre deux états propres non-perturbés est faible par rapport aux différences d'énergie des états non perturbés.
- Dans le cas dégénéré on doit diagonaliser la perturbation dans le sous-espace des niveaux dégénérés.

7.3.8 Références

- C. Aslangul, Tome 2, Chapitre 23.
- C. Cohen-Tannoudji et al., Tome 2, Chapitre 11.
- A. Messiah, Tome 2, Chapitre 16.
- J. J. Sakurai, Chapitre 5.

7.4 Petits exercices

- Retrouver les résultats du paragraphe 7.3.6.

Chapitre 8

Théorie des perturbations dépendant du temps

8.1 Position du problème

Jusqu'à maintenant, nous avons considéré des hamiltoniens qui ne dépendaient pas explicitement du temps. Dans la Nature, il existe cependant de nombreux systèmes quantiques importants possédant une dépendance en temps. L'objectif de ce chapitre est de présenter la manière dont ce type de problème survient ainsi que le formalisme de base permettant de l'aborder.

De manière générale, on considère un hamiltonien du type :

$$\boxed{H(t) = H_0 + gV(t)}, \quad (8.1)$$

où g est une constante de couplage sans dimension et H_0 ne dépend pas explicitement du temps. Le problème avec $V(t) = 0$ est supposé avoir été résolu (exactement) c'est-à-dire que l'on connaît les kets propres et énergies propres de H_0 :¹

$$H_0|i\rangle = E_n|i\rangle, \quad (8.2)$$

où l'on supposera dans toute la suite que le spectre de H_0 est **discret**. Le type de problème auquel on va s'intéresser est alors le suivant. On suppose qu'initialement, c'est-à-dire avant le branchement de la perturbation dépendant du temps $V(t)$, le système est dans un état propre de H_0 que l'on notera $|i\rangle$. Lorsque l'on allume la perturbation $V(t)$, **le problème n'est plus stationnaire**. Du fait de la dépendance en temps de H , l'opérateur d'évolution du système n'est d'ailleurs généralement plus une simple exponentielle du type $e^{-iHt/\hbar}$. La perturbation $V(t)$ cause des transitions vers d'autres états de H_0 que $|i\rangle$. La question de base à laquelle nous nous proposons de répondre est alors la suivante :

Si le système est dans l'état $|i\rangle$ (propre de H_0) à $t < t_0$, quelle est la probabilité que le système se trouve dans un état $|f\rangle$ (propre de H_0) à un certain instant $t > t_0$?

Notons que si $f \neq i$, il s'agit bien d'une probabilité de transition. Le cas $f = i$ est aussi intéressant, mais correspond plutôt au calcul du "temps de vie" de l'état $|i\rangle$ (probabilité de rester dans l'état $|i\rangle$ à l'instant t). Sauf mention explicite du contraire, dans toute la suite, nous ne considérerons que le cas où $f \neq i$.

La réponse à cette question passe par la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps, (1.173) :

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = (H_0 + gV(t)) |\psi(t)\rangle. \quad (8.3)$$

1. Attention aux notations : dans ce chapitre on utilise les notations $|n\rangle$ et E_n et non $|n^{(0)}\rangle$ et $E_n^{(0)}$.

Comme nous l'avons vu à la section 1.3, la résolution de cette équation est équivalente à la détermination de l'opérateur d'évolution $U(t, t_0)$ associé à H :

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |i\rangle. \quad (8.4)$$

Une fois l'opérateur d'évolution déterminé, l'amplitude de transition de $|i\rangle$ vers $|f\rangle$ est donnée par :

$$A_{i \rightarrow f}(t) = \langle f | U(t, t_0) | i \rangle, \quad (8.5)$$

et la probabilité de transition correspondante est donnée par :

$$P_{i \rightarrow f}(t) = |A_{i \rightarrow f}(t)|^2 = |\langle f | U(t, t_0) | i \rangle|^2. \quad (8.6)$$

Dans la pratique, ce type de problème survient lors de l'étude de l'interaction d'un système (par exemple l'électron d'un atome d'hydrogène) avec une sonde (par exemple un champ électromagnétique oscillant). On se retrouve alors avec un hamiltonien du type :

$$H = H_{\text{système}} + H_{\text{sonde}} + H_{\text{interaction système-sonde}}. \quad (8.7)$$

En toute rigueur, la sonde appartient à l'espace de Hilbert du système global : système \otimes sonde. Dans le cas d'un champ électromagnétique, ceci signifie que ce dernier doit être quantifié. Les quanta de ce champ sont les photons qui sont des bosons. Toutefois, dans tout ce que nous avons fait jusqu'à présent, le champ électromagnétique n'était pas quantifié. Cette limite dite **semi-classique** correspond à la limite où le nombre de photons est grand. Dans ce cas H_{sonde} n'est plus un opérateur si bien qu'on peut le négliger (c'est une simple constante additive). Le modèle se réduit alors à : $H \approx H_{\text{système}} + H_{\text{interaction sys-sonde}} = H_0 + gV(t)$. Cette approximation faite, certains phénomènes à un photon tels que l'émission spontanée seront hors de notre portée.

8.2 Représentation intégrale de l'équation de Schrödinger et série de Dyson

Dans toute la suite on supposera que $t_0 = 0$ et l'on notera $U(t, 0) = U(t)$. L'équation à résoudre est donnée par :

$$i\hbar \frac{dU(t)}{dt} = (H_0 + gV(t)) U(t) \quad \text{où} \quad U(0) = \mathbb{1}. \quad (8.8)$$

Pour $t < 0$, on a $V(t) = 0$ et la solution est donnée par :

$$U_0(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \quad (t < 0). \quad (8.9)$$

En présence de $V(t)$, et en particulier dans le cas où $[H(t), H(t')] \neq 0$ pour $t \neq t'$, il n'y a pas de solution simple. On peut cependant poser :

$$U(t) = U_0(t)U_1(t), \quad (8.10)$$

où il s'agit de déterminer $U_1(t)$. Cette décomposition permet de passer au **point de vue d'interaction** (ou point de vue de Dirac) qui est complémentaire aux points de vue de Schrödinger et Heisenberg et très utile en pratique quand on traite de problèmes de théorie des perturbations dépendant du temps. L'équation pour $U_1(t)$ est donnée par :

$$i\hbar \frac{dU_1(t)}{dt} = gV_I(t)U_1(t) \quad \text{où} \quad V_I(t) = U_0(t)^\dagger V(t)U_0(t). \quad (8.11)$$

L'opérateur $V_I(t)$ correspond à la représentation d'interaction de l'opérateur $V(t)$. Remarquons que l'évolution de $U_1(t)$ est déterminée par la perturbation tandis que l'évolution de $V_I(t)$ est entièrement déterminée par H_0 . Ceci est caractéristique du point de vue d'interaction qui est intermédiaire entre le point de vue de Schrödinger et celui de Heisenberg.

Afin de mettre en place le développement perturbatif il est utile de passer à une représentation intégrale de l'équation (8.11) :

$$U_1(t) = \mathbb{1} + \frac{g}{i\hbar} \int_0^t dt_1 V_I(t_1) U_1(t_1). \quad (8.12)$$

Cette équation est identique à l'équation différentielle. A ce point, aucune approximation n'a été faite. On peut alors procéder par itération et montrer que :

$$U_1(t) = \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{g}{i\hbar}\right)^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n V_I(t_1) V_I(t_2) \cdots V_I(t_n). \quad (8.13)$$

Ce type de série porte le nom de **série de Dyson**. Notons qu'il est crucial dans cette série de conserver l'ordre des $V_I(t_i)$ puisque ces opérateurs ne commutent pas en général. S'ils commuteraient, on pourrait montrer que la série se réduirait à une simple exponentielle :

$$U_1(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} g \int_0^t dt_1 V_I(t_1)} \quad ([V_I(t), V_I(t')] = 0 \quad \forall t, t'). \quad (8.14)$$

L'importance de la série (8.13) est qu'elle permet de calculer $U_1(t)$, et donc $U(t)$, ordre par ordre. Une évaluation exacte de $U_1(t)$ est possible à condition d'évaluer tous les termes de la série. Dans la pratique, on s'arrête au premier ou deuxième terme (ordre). C'est le fait de tronquer cette série qui constitue une approximation et le point de départ de la théorie des perturbations dépendant du temps.

8.2.1 Amplitude de probabilité de transition (transitions réelles et virtuelles)

Des résultats du dernier paragraphe, on peut obtenir l'expression générale de l'amplitude de transition. En combinant (8.5) et (8.10), on obtient :

$$A_{i \rightarrow f}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_f t} a_{i \rightarrow f}(t), \quad a_{i \rightarrow f}(t) = \langle f | U_1(t) | i \rangle. \quad (8.15)$$

Au moyen de (8.13), on a :

$$a_{i \rightarrow f}(t) = \delta_{i,f} + \sum_{n=1}^{\infty} a_{i \rightarrow f}^{(n)}(t), \quad (8.16)$$

où le premier terme du membre de droite représente l'ordre 0 de la théorie des perturbations.

En explicitant l'expression de $V_I(t)$ et à l'ordre 1, on obtient :

$$a_{i \rightarrow f}^{(1)}(t) = \frac{g}{i\hbar} \int_0^t dt_1 e^{i\omega_{fi} t_1} \langle f | V(t_1) | i \rangle, \quad (8.17)$$

où ω_{fi} est la pulsation de Bohr associée au couple $(|i\rangle, |f\rangle)$:

$$\omega_{fi} \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{E_f - E_i}{\hbar} = -\omega_{if}. \quad (8.18)$$

De même, à l'ordre 2, on a :

$$a_{i \rightarrow f}^{(2)}(t) = \left(\frac{g}{i\hbar}\right)^2 \sum_k \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{i\omega_{fk} t_1} e^{i\omega_{ki} t_2} \langle f | V(t_1) | k \rangle \langle k | V(t_2) | i \rangle. \quad (8.19)$$

A l'ordre 2, on voit apparaître une somme sur les états propres de H_0 , notés $\{|k\rangle\}$. Ces derniers permettent de coupler les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$. Les transitions intermédiaires de $|i\rangle$ à $|k\rangle$ et de $|k\rangle$ à $|f\rangle$ sont des **transitions virtuelles**. Seule la transition globale de $|i\rangle$ vers $|f\rangle$ est réelle. Les états intermédiaire $\{|k\rangle\}$ sont des **états virtuels**.

L'importance de la correction d'ordre 2 vient du fait que, dans certains cas, on peut très bien avoir : $\langle f | V(t) | i \rangle = 0$ du fait de certaines règles de sélection. Dans ce cas, la correction d'ordre 1 est strictement nulle. A l'ordre 2, il peut alors exister certains états $|k\rangle$ pour lesquels $\langle k | V(t) | i \rangle \neq 0$ et $\langle f | V(t) | k \rangle \neq 0$ ce qui conduit bien à une transition.

8.2.2 Probabilité de transition

Des résultats du dernier paragraphe on déduit que :

$$P_{i \rightarrow f}(t) = |A_{i \rightarrow f}(t)|^2 = |a_{i \rightarrow f}(t)|^2 = |\delta_{i,f} + a_{i \rightarrow f}^{(1)}(t) + a_{i \rightarrow f}^{(2)}(t) + \dots|^2. \quad (8.20)$$

Dans le cas d'une transition au sens propre ($f \neq i$), le terme d'ordre 0 est nul. A l'ordre le plus bas et dans le cas où $\langle f|V(t)|i \rangle \neq 0$, on a alors :

$$P_{i \rightarrow f}(t) \approx P_{i \rightarrow f}^{(1)}(t) = \left(\frac{g}{\hbar}\right)^2 \left| \int_0^t dt_1 e^{i\omega_{fi}t_1} \langle f|V(t_1)|i \rangle \right|^2. \quad (8.21)$$

Si $\langle f|V(t)|i \rangle = 0$, la contribution du premier ordre est nul et c'est la correction d'ordre 2 qui peut donner une probabilité de transition non nulle.

Comme on le verra par la suite, pour une perturbation dépendant du temps, le fait de ne retenir que le premier (ou deuxième) terme de la série perturbative est justifié pour une perturbation pas trop intense et/ou une durée d'application de la perturbation assez courte.

8.2.3 Bilan du cours

- La théorie des perturbations dépendant du temps a essentiellement pour objectif d'étudier les transitions d'un système soumis à un potentiel dépendant du temps.
- La solution générale de l'équation de Schrödinger en présence d'un potentiel dépendant du temps est une série de Dyson. Il est commode de passer en représentation interaction.
- Les amplitudes de transition peuvent s'écrire sous forme de séries où chaque terme correspond à un ordre de la théorie des perturbations, voir (8.16). Au premier ordre : (8.17) et au second ordre (8.19). Au second ordre il existe des transitions virtuelles connectant l'état initial à l'état final.
- Des amplitudes de transition on déduit les probabilités de transition (8.20). Pour $f \neq i$ et au premier ordre, ceci conduit à (8.21).

8.2.4 Références

- C. Aslangul, Tome 2, Chapitre 24.
- C. Cohen-Tannoudji et al., Tome 2, Chapitre 13.
- A. Messiah, Tome 2, Chapitre 17.
- J. J. Sakurai, Chapitre 5.

8.3 Système à deux niveaux dépendant du temps (solution exacte, oscillations de Rabi)

Avant d'appliquer les résultats perturbatifs de la dernière section nous allons dans cette section considérer un cas particulier où une solution exacte est disponible : c'est le cas d'un système à deux niveaux soumis à une perturbation harmonique (ou sinusoïdale). Ce cas est extrêmement important dans la pratique d'autant plus que les modèles exactement solubles en présence d'un potentiel dépendant du temps sont rares.

Le problème que l'on se propose d'examiner est défini par :

$$H_0 = E_1 |1\rangle\langle 1| + E_2 |2\rangle\langle 2| \quad (E_2 > E_1), \quad (8.22a)$$

$$V(t) = v e^{i\omega t} |1\rangle\langle 2| + v e^{-i\omega t} |2\rangle\langle 1|, \quad (8.22b)$$

où v et ω sont des paramètres réels ; v est la constante de couplage de la sonde au système et ω la pulsation propre de la sonde. La perturbation est purement non-diagonale et dépend du temps via des fonctions sinusoïdales. C'est une perturbation qui est dite **harmonique**. Elle connecte les deux états propres de H_0 et peut donc causer des transitions au cours du temps entre ces deux niveaux.

Notons le ket d'état du système $|\psi(t)\rangle$ et supposons qu'à l'instant initial, $t = 0$, le système soit dans l'état 1 : $|\psi(0)\rangle = |1\rangle$. La probabilité pour que le système se retrouve dans l'état 2 à l'instant t est définie par : $P_{1\rightarrow 2}(t) = |\langle 2|\psi(t)\rangle|^2$. Cette probabilité peut être calculée de manière exacte (voir TD). Le résultat est donné par :

$$P_{1\rightarrow 2}(t) = \frac{v^2}{v^2 + \left(\frac{\hbar(\omega - \omega_{21})}{2}\right)^2} \sin^2 \left[t \sqrt{\left(\frac{v}{\hbar}\right)^2 + \left(\frac{\omega - \omega_{21}}{2}\right)^2} \right], \quad (8.23)$$

où

$$\omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}, \quad (8.24)$$

est la fréquence de Bohr associée au système à deux niveaux. On introduit parfois la quantité :

$$\delta = \omega - \omega_{21}, \quad (8.25)$$

qui porte le nom de **désaccord**. Le résultat (8.23) est la **formule de Rabi**. Cette formule montre que la probabilité de transition oscille au cours du temps avec une pulsation donnée par :

$$\Omega = \sqrt{\left(\frac{v}{\hbar}\right)^2 + \left(\frac{\omega - \omega_{21}}{2}\right)^2}. \quad (8.26)$$

Le fait remarquable est que cette pulsation dépend de la constante de couplage v . Par ailleurs, l'amplitude des oscillations est maximale lorsque :

$$\omega = \omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}, \quad (8.27)$$

c'est-à-dire pour un désaccord nul, $\delta = 0$. La condition (8.27) est la **condition de résonance**. A la résonance :

$$P_{1\rightarrow 2}(t) = \sin^2 \left(\frac{v}{\hbar} t \right) \quad (\omega = \omega_{21}), \quad (8.28)$$

et la fréquence d'oscillation est maintenant entièrement déterminée par la constante de couplage. De telles oscillations portent le nom **d'oscillations de Rabi**. La périodicité de la fonction $P_{1\rightarrow 2}(t)$ implique que le système peuple périodiquement les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$. La transition de $|1\rangle$ à $|2\rangle$ correspond à une **absorption** : le système dans l'état $|1\rangle$ absorbe une énergie ω_{21} de la perturbation et passe à l'état $|2\rangle$. Au contraire, la transition de $|2\rangle$ à $|1\rangle$ correspond à une **émission induite** : le système dans l'état $|2\rangle$ émet une énergie ω_{12} récupérée par la perturbation et passe à l'état $|1\rangle$. On

a alors un **cycle d'absorption-émission** qui se poursuit indéfiniment (tant que la perturbation est allumée). Cet aspect cyclique est typique de transitions entre niveaux discrets.

Voyons maintenant ce qui se passe lorsque la constante de couplage est faible. A la résonance, l'équation (8.28) conduit à :

$$P_{1 \rightarrow 2}(t) \approx \frac{v^2}{\hbar^2} t^2 + O(t^4). \quad (8.29)$$

La dépendance en t^2 est typique de transitions entre niveaux discrets. Par ailleurs, une constante de couplage faible doit conduire à $P_{1 \rightarrow 2}(t) \ll 1$. Ceci implique que le potentiel dépendant du temps peut être traité comme une perturbation à la condition que son intensité soit faible et/ou que son temps d'application soit court : $vt \ll \hbar$. Nous retrouverons cette condition au paragraphe suivant.

Le modèle d'un système à deux niveaux soumis à une perturbation harmonique possède de très nombreuses applications : résonance magnétique de spin, physique des masers et lasers, horloges atomiques, pompage optique etc... en fait, plusieurs prix Nobel ont été attribués à des scientifiques ayant découvert des applications touchant à des systèmes à deux niveaux dépendant du temps : Rabi (1944), Bloch et Purcell (1952) ou encore Kastler (1966).

8.4 Transitions entre états discrets (cas perturbatif)

Dans le cas d'un nombre arbitraire de niveaux discrets une solution exacte n'est généralement pas disponible. Il faut alors recourir à la théorie des perturbations dépendant du temps dont le formalisme général a été présenté au début de ce chapitre. Dans cette section, nous allons appliquer ces résultats à deux cas importants : la perturbation dite constante et la perturbation harmonique.

8.4.1 Le cas d'une perturbation constante

C'est la perturbation la plus simple qui est de la forme :

$$V(t) = \begin{cases} 0 & t < 0, \\ \mathcal{V} & t \geq 0, \end{cases} \quad (8.30)$$

où l'instant initial $t_0 = 0$. L'opérateur \mathcal{V} peut être une fonction des opérateurs \vec{R} , \vec{P} , \vec{L} , \vec{S} , etc... La probabilité de transition ($f \neq i$) au premier ordre est donnée par l'équation (8.21). Dans le cas de la perturbation constante, le calcul de l'intégrale conduit à :

$$P_{i \rightarrow f}^{(1)}(T) = \left(\frac{g}{\hbar}\right)^2 |\mathcal{V}_{fi}|^2 f(T, \omega_{fi}), \quad f(T, \omega_{fi}) = \frac{4}{\omega_{fi}^2} \sin^2\left(\frac{\omega_{fi}}{2} T\right), \quad (8.31)$$

où $\mathcal{V}_{fi} = \langle f | \mathcal{V} | i \rangle$ et où nous avons noté T la durée d'application de la perturbation. La fonction $f(T, \omega_{fi})$ est une courbe en cloche qui est telle que :

$$[f] = \text{temps}^2, \quad f(T, \omega_{fi} = 0) = T^2, \quad f\left(T, \omega_{fi} = \pm \frac{2\pi}{T}\right) = 0, \quad (8.32)$$

et possède donc un maximum en $\omega_{fi} = 0$ de hauteur T^2 et une largeur à mi-hauteur de l'ordre de $2\pi/T$ [ajouter figure de f en fonction de ω à T fixé]. Notons que la probabilité de transition est non-négligeable pour :

$$T \sim \frac{\pi}{|\omega_{fi}|} = \frac{\pi\hbar}{|E_f - E_i|}. \quad (8.33)$$

Cette relation peut se mettre sous la forme d'une relation d'incertitude :

$$\Delta t \Delta E \sim \hbar, \quad (8.34)$$

où $\Delta t \sim T$ est la durée d'application de la perturbation et $\Delta E = |E_f - E_i|$ la variation d'énergie associée à une transition de probabilité non-négligeable. Deux cas limites peuvent être considérés :

- $\Delta t \rightarrow 0$ (durée d'application courte de la perturbation) implique que $\Delta E \sim \hbar/\Delta t \rightarrow \infty$ et donc un pic large associé à de nombreuses transitions ne conservant pas l'énergie.

— $\Delta t \rightarrow \infty$ (durée d'application longue de la perturbation) implique que $\Delta E \sim \hbar/\Delta t \rightarrow 0$, et un pic très étroit associé à des transitions conservant l'énergie ($E_f \approx E_i$).

Le fait essentiel est donc que, aux temps longs, **une perturbation constante favorise les transitions iso-énergétiques**. Par temps long, on entend :

$$T \gg \frac{1}{\omega_{fi}}. \quad (8.35)$$

Par ailleurs, à la **résonance** $E_f = E_i$, on a :

$$P_{i \rightarrow f}^{(1)}(T) = \left(\frac{g}{\hbar}\right)^2 |\mathcal{V}_{fi}|^2 T^2. \quad (8.36)$$

Tout comme dans le cas du système à deux niveaux, on retrouve la dépendance en T^2 typique d'une transition entre états discrets. On peut négliger les corrections d'ordre supérieures dans le cas où $P_{i \rightarrow f}^{(1)}(T) \ll 1$ ce qui implique que :

$$T|\mathcal{V}_{fi}| \ll \hbar, \quad (8.37)$$

et traduit le fait que la perturbation ne doit pas être trop intense et/ou son temps d'application pas trop long.

8.4.2 Le cas d'une perturbation harmonique

Considérons maintenant le cas d'une perturbation harmonique :

$$V(t) = \mathcal{V} e^{i\omega t} + \mathcal{V}^\dagger e^{-i\omega t}, \quad (8.38)$$

où \mathcal{V} est un opérateur. Ce type de perturbation est similaire à celui considéré dans le cas d'un système à deux niveaux. La probabilité de transition ($f \neq i$) au premier ordre est donnée par l'équation (8.21). Dans le cas de la perturbation harmonique, le calcul de l'intégrale conduit à :

$$P_{i \rightarrow f}^{(1)}(T) = \left(\frac{g}{\hbar}\right)^2 \left| \mathcal{V}_{fi} \frac{e^{i(\omega + \omega_{fi})T} - 1}{\omega + \omega_{fi}} + \mathcal{V}_{fi}^\dagger \frac{1 - e^{-i(\omega - \omega_{fi})T}}{\omega - \omega_{fi}} \right|^2. \quad (8.39)$$

Développons le carré tout en négligeant les termes croisés ce qui est valable dans la limite des temps longs correspondant à :

$$T \gg \frac{1}{|\omega_{fi}|}. \quad (8.40)$$

La probabilité est alors constituée de deux termes :

$$\boxed{P_{i \rightarrow f}^{(1)}(T) = \left(\frac{g}{\hbar}\right)^2 |\mathcal{V}_{fi}|^2 f(T, \omega + \omega_{fi}) + \left(\frac{g}{\hbar}\right)^2 |\mathcal{V}_{fi}|^2 f(T, \omega - \omega_{fi}) + O(\text{termes croisés})}, \quad (8.41)$$

où la fonction f est donnée à l'équation (8.31). Si l'on trace cette probabilité en fonction de $\omega > 0$, à $\omega_{fi} = -\omega_{if}$ et T fixés, on a alors deux cas possibles selon le signe de ω_{fi} :

- le cas $\omega \approx \omega_{fi} > 0$ correspond à $E_f \approx E_i + \hbar\omega$. Cette condition est une **résonance en absorption**. En effet, le système initialement dans l'état $E_i < E_f$ absorbe une énergie $\hbar\omega$ de la perturbation et passe dans l'état E_f .
- le cas $\omega \approx -\omega_{fi} > 0$ correspond à $E_f \approx E_i - \hbar\omega$. Cette condition est une **résonance en émission stimulée**. En effet, le système initialement dans l'état $E_i > E_f$ émet une énergie $\hbar\omega$ qui est absorbée par la perturbation et passe dans l'état E_f .

Cette analyse montre qu'une perturbation harmonique ne conserve pas l'énergie. Elle se comporte au cours du temps comme une source ou un puits en énergie. Cette analyse est à rapprocher de l'analyse du système à deux niveaux du début de cette section.

Venons en encore une fois à la validité du traitement perturbatif. Nous avons vu que les deux pics de probabilités sont bien séparés dans l'approximation des temps longs : $T \gg 1/|\omega_{fi}|$. Si l'on se place à la résonance on a par ailleurs $|\omega| \sim |\omega_{fi}|$. Donc :

$$T \gg \frac{1}{|\omega_{fi}|} \sim \frac{1}{|\omega|}. \quad (8.42)$$

Par ailleurs, à la résonance, le traitement perturbatif est valable pour :

$$T \ll \frac{\hbar}{|\mathcal{V}_{fi}|}. \quad (8.43)$$

On en déduit donc le régime dans lequel les résultats présentés sont valables :

$$\boxed{\frac{1}{|\omega_{fi}|} \sim \frac{1}{|\omega|} \ll T \ll \frac{\hbar}{|\mathcal{V}_{fi}|}}. \quad (8.44)$$

Notons pour terminer qu'il existe des cas où $\mathcal{V}_{fi} = 0$ (règles de sélection). Il faut alors aller à l'ordre suivant en théorie des perturbations. Par exemple, au deuxième ordre les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$ peuvent être connectés par l'intermédiaire de certains états virtuels.

8.4.3 Bilan du cours

- Un modèle exactement soluble de problème dépendant du temps est celui d'un système à deux niveaux soumis à une perturbation harmonique. La probabilité de transition porte le nom de formule de Rabi et est caractérisée par des oscillations dites de Rabi.
- Dans le cas d'un nombre arbitraire de niveaux discrets il n'y a généralement pas de solution exacte. Il faut alors recourir à la théorie des perturbations dépendant du temps.
- On distingue deux grands types de perturbations : constante et harmonique. Les probabilités de transition au premier ordre sont données par les équations (8.31) et (8.41).
- Aux temps longs, une perturbation constante favorise les transitions iso-énergétiques.
- Aux temps longs, une perturbation harmonique conduit soit à une résonance en absorption soit à une résonance en émission stimulée.
- A la résonance, la probabilité de transition au premier ordre est quadratique dans le temps d'application de la perturbation. Ceci est caractéristique d'une probabilité de transition entre niveaux discrets.
- L'approche perturbative est valable pour une perturbation dont l'intensité est faible et/ou le temps d'application court. La durée d'application de la perturbation doit toutefois être assez long pour bien isoler les résonances, voir (8.44).

8.4.4 Références

- C. Aslangul, Tome 2, Chapitre 24.
- C. Cohen-Tannoudji et al., Tome 2, Chapitre 13.
- A. Messiah, Tome 2, Chapitre 17.
- J. J. Sakurai, Chapitre 5.

8.5 Transitions faisant intervenir des états du continuum

8.5.1 Position du problème

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que des transitions entre des états discrets bien séparés en énergie. En pratique, on peut aussi se retrouver dans des cas où la perturbation conduit à des transitions vers une partie **continue** ou **quasi-continue** du spectre.

Comme exemples importants de transitions d'un état discret vers un (quasi-)continuum d'état, citons :

- l'effet photoélectrique : cet effet correspond à l'ionisation d'un atome. Initialement, un électron dans un état lié interagit avec un champ électromagnétique de pulsation ω . Si l'énergie fournie par le champ est suffisamment élevée l'électron peut se retrouver, dans l'état final, dans un état du continuum (où état de diffusion). Cet effet peut être traité semi-classiquement (champ électromagnétique classique).
- l'émission spontanée d'un atome. Initialement, l'électron est dans un état de diffusion et interagit avec un ion. Il existe alors une probabilité non nulle pour que l'électron émette spontanément un photon et se retrouve, dans l'état final, dans un état lié (capture radiative). Ce phénomène est un phénomène à un photon que l'on ne traitera pas ici (voir les références pour en savoir plus).

Notons que l'on peut aussi avoir des transitions entre deux états du continuum (états de diffusion). C'est par exemple le cas du *Bremsstrahlung* ou décélération induite par émission de radiation. Ce type de transition entre davantage dans le cadre de la théorie de la diffusion et ne sera pas considéré par la suite.

D'importance cruciale, le couplage d'un état discret à un (quasi-)continuum d'états conduit à **l'émergence de l'irréversibilité** en mécanique quantique. Il conduit à la notion de temps de vie, τ_i , d'un certain état $|i\rangle$ et à une décroissance exponentielle de la probabilité de rester dans l'état $|i\rangle$ à l'instant t :

$$P_{i \rightarrow i}(t) = e^{-\frac{t}{\tau_i}}. \quad (8.45)$$

Ceci est à contraster de la cyclicité des phénomènes dépendant du temps dans le cas de transitions entre états discrets.

Le point important, lorsque l'on considère une transition vers un (quasi-)continuum d'états, est qu'il n'y a pas un unique état final mais un **groupe d'états finals** très proches en énergie. Par exemple, supposons que l'on s'intéresse à une transition d'un état discret $|i\rangle$ d'énergie E_i à un état $|f\rangle$ d'énergie E_f appartenant à un quasi-continuum d'états $\{|k\rangle\}$. Le caractère quasi-continu associé au spectre des états $|k\rangle$ est lié au fait que la différence entre deux niveaux : $|E_{k+1} - E_k| = \delta$ où k est un entier, est supposée très petite. En particulier, si ΔE est la **résolution expérimentale** avec laquelle l'énergie du système peut être mesurée, alors $\delta \ll \Delta E$ (dans le cas contraire on aurait affaire à des états discrets bien séparés en énergie ce qui nous ramènerait à l'étude de transitions entre états discrets). Ainsi donc, le groupe d'états finals en question est l'ensemble des états du quasi-continuum dont l'énergie E_k est centrée autour de E_f avec une incertitude ΔE : états $\{|k\rangle\}$ tels que $|E_k - E_f| < \Delta E$. La probabilité de transition totale s'obtient alors en sommant sur tous ces états finals :

$$P_{i \rightarrow [f]}(t) = \sum_{k \text{ tels que } |E_k - E_f| < \Delta E} P_{i \rightarrow k}(t), \quad (8.46)$$

où $[f]$ désigne un groupe d'états finals et où $P_{i \rightarrow k}(t)$ est la probabilité de transition vers un état $|k\rangle$ donné. Il est alors d'usage d'introduire la densité d'états en énergie des états finals, $\rho(E)$, qui est telle que :

$$\rho(E)dE, \quad (8.47)$$

correspond au nombre d'états du (quasi-)continuum dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$. On peut alors passer à la limite continue et réécrire (8.46) comme :

$$P_{i \rightarrow [f]}(t) = \int_{|E - E_f| < \Delta E} dE \rho(E) P_{i \rightarrow E}(t). \quad (8.48)$$

Notons que la probabilité $P_{i \rightarrow E}(t)$ est précisément celle que l'on a évalué aux sections précédentes. A l'ordre 1 en théorie des perturbations, elle est donnée par l'équation (8.21) ce qui conduit à :

$$P_{i \rightarrow [f]}^{(1)}(t) = \int_{|E-E_f| < \Delta E} dE \rho(E) P_{i \rightarrow E}^{(1)}(t), \quad \text{où} \quad P_{i \rightarrow E}^{(1)}(t) = \left(\frac{g}{\hbar}\right)^2 \left| \int_0^t dt_1 e^{i\omega_{Ei}t_1} \langle E|V(t_1)|i \rangle \right|^2. \quad (8.49)$$

Comme on le verra au prochain paragraphe, dans l'approximation des temps longs, cette expression va se simplifier et conduire à **la règle d'or de Fermi**.

A ce point, remarquons que l'état final peut non seulement être indexé par son énergie mais aussi par d'autres nombres quantiques associés à des observables formant un ECOG avec H . Si l'on désigne par α l'ensemble de ces nombres quantiques, ils peuvent eux-mêmes être soumis à une certaine incertitude expérimental que l'on notera $\Delta\alpha$. On peut alors généraliser la probabilité de transition de la manière suivante

$$P_{i \rightarrow [f]}(t) = \int_{|E-E_f| < \Delta E, |\alpha-\alpha_f| < \Delta\alpha} dE d\alpha \rho(E, \alpha) P_{i \rightarrow E, \alpha}(t). \quad (8.50)$$

Dans toute la suite on se placera dans le cas simple où l'état final n'est indexé que par son énergie.

8.5.2 Règle d'or de Fermi (cas d'une perturbation constante)

Appliquons l'équation (8.49) au cas d'une perturbation constante. Le calcul est en tout point semblable à celui de l'équation (8.31) et conduit à :

$$P_{i \rightarrow [f]}^{(1)}(T) = \frac{1}{\hbar^2} \int_{|E-E_f| < \Delta E} dE \rho(E) |V_{Ei}|^2 f\left(T, \frac{E-E_i}{\hbar}\right), \quad (8.51)$$

où $V_{Ei} = \langle E|V|i \rangle$ et l'on a posé $g = 1$ pour simplifier un peu l'expression.

Prenons alors la limite des temps longs en faisant formellement tendre T vers l'infini. La formule suivante est très utile :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} f\left(T, \frac{E-E_i}{\hbar}\right) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{4\hbar^2}{|E-E_i|^2} \sin^2\left(\frac{E-E_i}{2\hbar} T\right) = 2\pi \hbar T \delta(E-E_i). \quad (8.52)$$

L'apparition de la fonction delta de Dirac n'est pas très surprenante puisqu'aux temps longs la fonction f devient infiniment haute et infinitésimalement étroite autour de la résonance. La probabilité de transition devient alors :

$$P_{i \rightarrow [f]}^{(1)}(T) = \frac{2\pi T}{\hbar} \int_{|E-E_f| < \Delta E} dE \rho(E) |V_{Ei}|^2 \delta(E-E_i). \quad (8.53)$$

On remarque tout d'abord que, aux temps longs, la dépendance en temps de la probabilité est **linéaire** dans le cas présent et non quadratique comme dans le cas de transitions entre états discrets. Ceci provient du fait que $P_{i \rightarrow [f]}^{(1)}(T)$ est proportionnelle à l'aire sous le pic de la courbe f dont la hauteur est proportionnelle à T^2 et la largeur à $1/T$. Ceci nous permet de définir un **taux de transition**, ou probabilité de transition par unité de temps :

$$w_{i \rightarrow [f]}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{|E-E_f| < \Delta E} dE \rho(E) |V_{Ei}|^2 \delta(E-E_i), \quad (8.54)$$

qui est indépendant du temps au premier ordre en théorie des perturbations. Notons par ailleurs que la perturbation constante favorise les transitions iso-énergétiques. Dans le cas où $|E_i - E_f| < \Delta E$, l'intégrale donne un résultat non-nul et le taux de transition peut s'écrire simplement comme :

$$w_{i \rightarrow [f]}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_f) |V_{E_f i}|^2 \delta_{E_f, E_i}, \quad (8.55)$$

où le symbole de Kronecker rappelle que, dans la formule finale, on doit prendre $E_f = E_i$. L'équation (8.55) est la règle d'or de Fermi dans le cas d'une perturbation constante.

Remarquons que la probabilité de rester dans l'état $|i\rangle$ à l'instant T peut s'écrire :

$$P_{i \rightarrow i}(T) = 1 - P_{i \rightarrow [f]}(T) \approx 1 - w_{i \rightarrow [f]}^{(1)} T + \dots, \quad (8.56)$$

où nous nous sommes restreints au terme d'ordre 1. Il existe des modèles pour lesquels tous les termes de la série peuvent être évalués et qui conduisent à une décroissance exponentielle du type :

$$P_{i \rightarrow i}(T) = e^{-w_{i \rightarrow [f]}^{(1)} T} \approx 1 - w_{i \rightarrow [f]}^{(1)} T + \dots. \quad (8.57)$$

Comme nous l'avons déjà signalé à l'équation (8.45) cette décroissance signale la dilution de l'état initial discret $|i\rangle$ dans le quasi-continuum d'états finals avec un temps de vie donné par $\tau_i = 1/w_{i \rightarrow [f]}^{(1)}$.

8.5.3 Règle d'or de Fermi (cas d'une perturbation harmonique)

Le cas d'une perturbation harmonique se traite exactement de la même manière qu'une perturbation constante. Aux temps longs, le résultat final est donné par :

$$w_{i \rightarrow [f]}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \begin{cases} \rho(E_f) |V_{E_f i}|^2 \delta_{E_f, E_i + \hbar\omega} & \text{résonance en absorption,} \\ \rho(E_f) |V_{E_f i}|^2 \delta_{E_f, E_i - \hbar\omega} & \text{résonance en émission stimulée.} \end{cases} \quad (8.58)$$

8.5.4 Bilan du cours

- Dans le cas d'une transition vers un quasi-continuum d'états, la probabilité totale s'obtient en sommant les probabilités de transition sur l'ensemble des états finals compatibles avec la résolution expérimentale.
- Aux temps longs et au premier ordre en théorie des perturbations, la probabilité de transition est linéaire dans le temps T d'application de la perturbation. Ceci permet de définir un taux de transition (ou probabilité de transition par unité de temps). On obtient alors la règle d'or de Fermi donnée par (8.55) pour une perturbation constante et (8.58) pour une perturbation harmonique.
- Le couplage d'un état discret à un continuum d'états conduit à une dilution de l'état discret dans le continuum. Ce phénomène signale l'émergence de l'irréversibilité en mécanique quantique et est à contraster des phénomènes cycliques typiques des transitions entre états discrets.

8.5.5 Références

- C. Aslangul, Tome 2, Chapitre 24.
- C. Cohen-Tannoudji et al., Tome 2, Chapitre 13.
- A. Messiah, Tome 2, Chapitre 17.
- J. J. Sakurai, Chapitre 5.

Chapitre 9

Introduction à la théorie quantique de la diffusion par un potentiel

Ce chapitre a pour but d'introduire quelques notions de base de la théorie de la diffusion où une place centrale est réservée à l'étude de processus impliquant des états du continuum ou états de diffusion. Entrant dans le cadre de la théorie des collisions, la théorie quantique de la diffusion par un potentiel a des applications importantes dans de nombreux domaines de la physique (physique des particules, de la matière condensée, ...).

9.1 Equation de Lippmann-Schwinger

Considérons un hamiltonien indépendant du temps donné par :

$$H = H_0 + V, \quad (9.1)$$

où H_0 est l'opérateur d'énergie cinétique :

$$H_0 = \frac{\vec{P}^2}{2m}. \quad (9.2)$$

En l'absence de V , les états propres de H_0 sont les kets libres $|\vec{p}\rangle$. Pour plus de généralité, nous les noterons $|\phi\rangle$ puisqu'en représentation-q les états libres peuvent s'écrire comme des ondes planes ou des ondes planes sphériques, voir le paragraphe 4.6.2.2. On a alors :

$$H_0|\phi\rangle = E|\phi\rangle. \quad (9.3)$$

En présence de V , les états propres de H vont différer des états libres. Cependant, si l'on suppose que le processus de diffusion est **élastique**, les états propres de H auront même énergie que ceux de H_0 . L'équation aux valeurs propres que l'on souhaite résoudre est alors :

$$(H_0 + V)|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \quad (9.4)$$

Notons que H_0 et $H_0 + V$ ont un spectre en énergie **continu**. Par ailleurs, lorsque $V \rightarrow 0$, on doit avoir $|\psi\rangle \rightarrow |\phi\rangle$ et l'équation (9.4) se réduit à l'équation (9.3) avec la même énergie propre E .

La solution de (9.4) est de la forme :

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \frac{1}{E - H_0} V |\psi\rangle. \quad (9.5)$$

Toutefois, cette équation n'a pas de sens puisque, comme on l'a vu dans le cas des perturbations stationnaires, l'opérateur $1/(E - H_0)$ est singulier. On ne peut d'ailleurs pas utiliser l'astuce qui

consiste à introduire un projecteur puisque le spectre est continu. Dans le cas présent, l'astuce permettant de régulariser l'opérateur $1/(E - H_0)$ consiste à ajouter à E une quantité complexe infinitésimale, $E \rightarrow E \pm i\varepsilon$ où $\varepsilon \rightarrow 0$. On a alors :

$$\boxed{|\psi^{(\pm)}\rangle = |\phi\rangle + \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon} V |\psi^{(\pm)}\rangle,} \quad (9.6)$$

où les états $|\psi^{(\pm)}\rangle$ correspondent à des états de diffusion sortant (+) et entrant (-) comme on le verra par la suite. L'équation (9.6) est l'équation dite de **Lippmann-Schwinger**.

9.2 Equation intégrale de la diffusion

En représentation-q, l'équation (9.6) s'écrit :

$$\boxed{\langle \vec{r} | \psi^{(\pm)} \rangle = \langle \vec{r} | \phi \rangle + \int d\vec{r}' \langle \vec{r} | \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon} | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | V | \psi^{(\pm)} \rangle.} \quad (9.7)$$

Cette équation est l'**équation intégrale de la diffusion** où :

$$\langle \vec{r} | \phi \rangle = \frac{e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}, \quad (9.8)$$

est la représentation-q de l'onde plane, voir (1.137) et la discussion qui précède cette équation pour la détermination du coefficient de "normalisation". Dans l'équation (9.7), le noyau de l'équation intégrale :

$$G_{\pm}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\hbar^2}{2m} \langle \vec{r} | \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon} | \vec{r}' \rangle, \quad (9.9)$$

correspond à la fonction de Green de l'équation de Helmholtz :

$$(\Delta + k^2) G_{\pm}(\vec{r}, \vec{r}') = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (9.10)$$

En supposant que $E = \hbar^2 k^2 / (2m)$, on peut montrer que, voir par exemple Sakurai :

$$G_{\pm}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (9.11)$$

où G_+ et G_- sont appelées fonctions de Green sortante et entrante, respectivement. Supposons par ailleurs que le potentiel de diffusion V soit local dans l'espace des positions :

$$\langle \vec{r}' | V | \vec{r}'' \rangle = V(\vec{r}') \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (9.12)$$

Alors l'équation (9.7) peut s'écrire :

$$\boxed{\psi_k^{(\pm)}(\vec{r}) = \phi_k(\vec{r}) - \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3 r' \frac{e^{\pm ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|} V(\vec{r}') \psi_k^{(\pm)}(\vec{r}').} \quad (9.13)$$

Cette équation montre que la solution générale correspond à la superposition linéaire d'une onde plane et d'une onde plane sphérique (sortante ou entrante).

Si l'on se place à des distances grandes devant la zone d'action du potentiel (qui est supposé avoir une portée finie), l'équation se simplifie davantage et on arrive à :

$$\boxed{\psi_k^{(+)}(\vec{r}) = \phi_k(\vec{r}) + \frac{e^{+ikr}}{r} f(\vec{k}', \vec{k}), \quad f(\vec{k}', \vec{k}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3 r' e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \psi_k^{(+)}(\vec{r}'),} \quad (9.14)$$

où f_k est l'**amplitude de diffusion** et $\vec{k}' = \frac{k}{r} \vec{r}$. Une équation similaire peut être obtenue pour l'onde entrante (voir Sakurai).

Venons en maintenant à la **section efficace différentielle de diffusion** $d\sigma/d\Omega$. Cette dernière est définie par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\text{nombre de particules diffusées dans un angle solide } d\Omega \text{ par unité de temps}}{\text{nombre de particules incidentes par unité de surface et de temps}} = |f(\vec{k}', \vec{k})|^2 d\Omega. \quad (9.15)$$

En effet, le flux incident, \mathcal{F} , est lié au premier terme de l'équation (9.14) et s'écrit :

$$\mathcal{F} = |\vec{j}_{\text{inc}}|, \quad \vec{j}_{\text{inc}} = \frac{\hbar}{2im} (\phi(\vec{r}')^* \vec{\nabla}_{\vec{r}'} \phi(\vec{r}') - \phi(\vec{r}') \vec{\nabla}_{\vec{r}'} \phi(\vec{r}')^*), \quad (9.16)$$

où \vec{j}_{inc} est le courant de probabilité incident, voir (1.171c). Le nombre de particules diffusées dans un angle solide $d\Omega$ par unité de temps, dN_{diff} , est par contre relié au second terme de l'équation (9.14) et donc à l'amplitude de diffusion. L'équation (9.15) permet donc aussi de définir dN_{diff} à l'aide du flux incident et de la section efficace différentielle de diffusion :

$$dN_{\text{diff}} = \mathcal{F} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega. \quad (9.17)$$

De l'équation (9.15), on déduit donc que :

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\vec{k}', \vec{k})|^2}. \quad (9.18)$$

9.3 Développement de Born et approximation de Born

L'équation (9.14) est une équation intégrale généralement compliquée à résoudre. Elle constitue néanmoins un bon point de départ pour la mise en place d'une approche perturbative. Tout comme dans le cas de la série de Dyson de la théorie des perturbations dépendant du temps, on peut résoudre cette équation par itération : c'est le **développement de Born**. A l'ordre le plus bas, ceci consiste simplement à remplacer $\psi_k^{(\pm)}(\vec{r}')$ sous l'intégrale par l'onde plane :

$$\psi_k^{(\pm)}(\vec{r}') \rightarrow \phi_k(\vec{r}') = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}'}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}. \quad (9.19)$$

Cette approximation n'est valable que si le potentiel de diffusion est faible. On peut alors en déduire une expression de l'amplitude de diffusion au premier ordre en V . Pour l'onde sortante, on obtient ainsi :

$$\boxed{f^{(1)}(\vec{k}', \vec{k}) = -\frac{1}{4\pi(2\pi)^{3/2}} \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}'} V(\vec{r}')}. \quad (9.20)$$

Dans cette **approximation de Born du premier ordre**, l'amplitude de diffusion correspond simplement à la transformée de Fourier du potentiel de diffusion évaluée au moment de transfert $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$. Dans le cas d'un potentiel de diffusion central (à symétrie sphérique), l'amplitude $f^{(1)}(\vec{k}', \vec{k})$ ne dépend que de $|\vec{k}' - \vec{k}| = q = 2k \sin(\theta/2)$ où θ est l'angle de diffusion.

9.4 Application au potentiel de Yukawa

Une application importante des arguments développés aux derniers paragraphes concerne le cas du potentiel de Yukawa :

$$V(r) = e'^2 \frac{e^{-\mu r}}{r}. \quad (9.21)$$

Ce potentiel correspond à un potentiel coulombien écranté avec une longueur d'écrantage donnée par $1/\mu$. Lorsque la longueur d'écrantage tend vers l'infini, $\mu \rightarrow 0$, ce potentiel se réduit au potentiel de Coulomb à longue portée.

Dans le cas du potentiel de Yukawa, l'amplitude de diffusion dans l'approximation de Born du premier ordre, équation (9.20), est donnée par :

$$f_k^{(1)}(\theta) = - \left(\frac{2me'^2}{\hbar^2} \right) \frac{1}{q^2 + \mu^2}, \quad q^2 = 4k^2 \sin^2(\theta/2). \quad (9.22)$$

Au moyen de l'équation (9.18), on en déduit la section efficace de diffusion :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Born}} = \left(\frac{2me'^2}{\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{[4k^2 \sin^2(\theta/2) + \mu^2]^2}. \quad (9.23)$$

Prenons maintenant la limite $\mu \rightarrow 0$ dans laquelle on retrouve le potentiel de Coulomb. La section efficace (9.23) se réduit alors à la **section efficace de Rutherford** qui est un résultat classique. En effet, les facteurs \hbar peuvent être absorbé dans l'impulsion $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, pour donner :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Born}} = \left(\frac{2m e'^2}{p^2} \right)^2 \frac{1}{16 \sin^4(\theta/2)}, \quad (9.24)$$

Les corrections quantiques à ce résultat classique s'obtiennent en allant au-delà du premier ordre dans l'approximation de Born.

9.5 Références

- C. Aslangul : Tome 2, Chapitre 26.
- C. Cohen-Tannoudji et al : Tome 2, Chapitre 8.
- A. Messiah, Tome 2, Chapitre 19.
- J. J. Sakurai, Chapitre 7.

Bibliographie

- [1] C. Aslangul. *Mécanique Quantique*. De Boeck, 2012.
- [2] H.A. Bethe and E.E. Salpeter. *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms*. Springer, 1957. URL <https://books.google.fr/books?id=1ZUuAAAAIAAJ>.
- [3] B. Diu et F. Laloë C. Cohen-Tannoudji. *Mécanique Quantique*. Hermann, 1997.
- [4] A. Messiah. *Mécanique Quantique*. Dunod, 1959.
- [5] J. J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics, Revised Edition*. Addison Wesley, 1994.
- [6] J. J. Sakurai and Jim J. Napolitano. *Modern Quantum Mechanics : International Edition*. Pearson, 1994.
- [7] R. Shankar. *Principles of Quantum Mechanics*. Springer, 1994.
- [8] E. P. Wigner. *Group theory and its application to the quantum mechanics of atomic spectra*. Academic Press, 1959.