Quantique: Éléments

Françoise Balibar, Alain Laverne, Jean-Marc Lévy-Leblond, Dominique Mouhanna

▶ **To cite this version:**

Françoise Balibar, Alain Laverne, Jean-Marc Lévy-Leblond, Dominique Mouhanna. Quantique: Éléments. DEA. 2007. cel-00136189

HAL Id: cel-00136189
https://cel.hal.science/cel-00136189

Submitted on 12 Mar 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

QUANTIQUE : ÉLÉMENTS

Françoise Balibar, Alain Laverne,
Jean-Marc Lévy-Leblond & Dominique Mouhanna

5 février 2007

Avant-propos

Lors de la publication de la première édition de *Quantique* (t. 1, *Rudiments*)[1], les auteurs (F. B. et J.-M. L.-L.) envisageaient la parution d'un second volume (t. 2, *Éléments*) et même d'un troisième (t. 3, *Compléments*) dans un délai de quelques années. Pour de multiples raisons, ce projet n'a pu être mené à bien — malgré le renfort de deux nouveaux auteurs (A. L. et D. M.). Devant reconnaître l'inachèvement de notre entreprise, il nous a paru dommage de garder par devers nous les résultats d'un travail quand même assez avancé. C'est pourquoi nous nous sommes résolus à mettre en ligne le manuscrit du tome 2 en l'état.

Ces *Éléments* se veulent une présentation de la théorie quantique, relayant l'approche essentiellement heuristique du premier volume (*Rudiments*) à un niveau de conceptualisation et de formalisation qui rendent la théorie concrètement utilisable tout en éclairant ses fondements. La table des matières détaillée (comprenant même les titres des chapitres manquants) présente suffisamment la structure de cet ouvrage. Contentons-nous d'indiquer quelques traits que nous espérons un tant soit peu novateurs du traitement ici proposé :
— l'accent mis sur les aspects constitutifs de l'espace des états quantiques qui sous-tendent l'originalité intrinsèque de la théorie quantique, qu'il s'agisse de la représentation des symétries physiques à l'aide du théorème de Wigner ou de la structure de produit tensoriel pour la description des systèmes composés d'où émerge la notion d'"intrication" (terme que nous proposons d'ailleurs de remplacer par celui d'"implexité") [Chapitre 1] ;
— une mise en œuvre du formalisme hilbertien dans le cas de systèmes d'ordre fini, de façon à explorer les aspects essentiels de la théorie quantique sur des modèles élémentaires mais physiquement pertinents [Chapitre 2] ;
— le recours systématique aux principes d'invariance (translation de temps, d'espace, rotations spatiales, transformations de Galilée) pour construire l'algèbre des grandeurs physiques quantiques essentielles (hamiltonien, quantité de mouvement, position, moment angulaire) [Chapitres 3, 4, 5, 7] ;
— une panoplie plus riche que de coutume de "problèmes simples", qui ajoute à l'oscillateur harmonique les potentiels ponctuels (distributions de Dirac), le potentiel linéaire et la présentation des techniques liées à l'idée de supersymétrie [Chapitre 6] ;
— une présentation de la théorie de la diffusion qui insiste sur la nature physique des phénomènes avant que d'en établir la formalisation [Chapitre 8].

Dans la mesure où le présent texte n'a pas été finalisé pour publication, il

[1] Jean-Marc Lévy-Leblond et Françoise Balibar, *Quantique* (*Rudiments*), Interéditions/CNRS, 1984 ; nouvelle édition, Masson, 1997.

comprend encore certainement des fautes dont nous espérons que les lecteurs ne nous tiendront pas rigueur (mais que nous leur saurions gré de nous signaler).

F. B., A. L., J.-M. L.-L. D. M., janvier 2007

Table des matières

1 Le formalisme hilbertien de la théorie quantique 1

1 Espace de Hilbert, rappels mathématiques 1
2 L'espace des états d'un système quantique 3
A Amplitudes de transition et produits scalaires 3
B Phases 4
3 Opérateurs 4
A Opérateurs et matrices 4
B Exemples 6
C Domaines d'opérateurs 9
4 La notation de Dirac 9
5 Grandeurs physiques et opérateurs hermitiques 12
A Probabilités et opérateurs 12
B Opérateurs et grandeurs physiques 15
C Projecteurs et propositions élémentaires 16
D Opérateur densité 17
6 Compatibilité des grandeurs et commutation des opérateurs . . . 22
A Compatibilité et commutativité 22
B Dégénérescence, ensembles complets de grandeurs compatibles 23
C Propriété des commutateurs 24
D Ensemble irréductible d'opérateurs 25
7 Incompatibilité et inégalités de Heisenberg 28
8 Symétries et opérateurs unitaires. Le théorème de Wigner 30
A Symétries 30
B Le théorème de Wigner 31
C Démonstration 31
9 Systèmes composés et produit tensoriel 34
A Produit tensoriel d'espaces de Hilbert 34
B Produit tensoriel et opérateurs 37
C Quelques exemples 38
D Implexité 39
E Implexité et opérateur densité 42
10 Quantons identiques 47
A Système à deux quantons 47
B Système à $\mathcal{N}$ quantons 49
Exercices 50

2 Systèmes d'ordre fini **1**
1 Modélisations d'ordre fini . . . 1
2 Le hamiltonien . . . 3
3 L'ion moléculaire H_2^+ . . . 4
A L'approximation d'ordre 2 . . . 4
B Le hamiltonien et ses valeurs propres . . . 7
C Les états propres . . . 10
D Symétrie et parité . . . 11
E Raffinements du modèle . . . 13
F Fonctions d'onde . . . 15
4 La liaison à un électron . . . 16
A Un exemple : l'ion LiH^+ . . . 17
B Caractère symétrique de l'effet tunnel . . . 18
C Stabilité comparée des ions LiH^+ et H_2^+ . . . 20
5 Liaison(s) à deux électrons . . . 22
A L'espace des états . . . 22
B Électrons indépendants . . . 23
C La liaison covalente . . . 24
D La liaison électrovalente — et la liaison "ambivalente" . . . 26
E Le hamiltonien, signification physique . . . 28
F Questions de spin . . . 29
6 La molécule de benzène . . . 30
A Hypothèse des électrons indépendants . . . 31
B La symétrie hexagonale . . . 32
C L'état fondamental de la molécule de benzène . . . 33
D Stabilité de la molécule de benzène et règle de Hückel . . . 35
7 Structure de bandes d'un cristal . . . 38
A Bandes d'énergie . . . 38
B La quasi-quantité de mouvement . . . 40
Exercices . . . 42

3 Évolution temporelle **1**
1 L'opérateur d'évolution . . . 1
A Invariance par translation de temps . . . 1
B Évolution et grandeurs conservées . . . 2
C Instants et intervalle de temps . . . 4
2 Le groupe d'évolution et son générateur . . . 5
A La représentation du groupe d'évolution . . . 5
B Le générateur . . . 7
C L'équation différentielle d'évolution . . . 8
3 L'opérateur d'énergie, ou hamiltonien . . . 9
A Interprétation du générateur . . . 9
B Additivité de l'énergie . . . 11
4 Évolution d'un état quelconque . . . 12
A Formalisme général . . . 12
B Exemple : systèmes d'ordre 2 (H_2^+) . . . 15
5 Évolution des grandeurs physiques . . . 17
A Probabilités et valeurs moyennes . . . 17
B Grandeurs conservées . . . 19
C L'inégalité de Heisenberg temporelle . . . 19

6 Systèmes non conservatifs 20
A Hamiltonien dépendant du temps 20
B L'équation intégrale d'évolution 22
C Exemple : la réaction $H^+ + H \to H^+ + H$ 23
Exercices 28

4 Comportement spatial. Position et quantité de mouvement 1
1 Les translations d'espace et la quantité de mouvement 1
A Le groupe des translations 1
B Le générateur, la quantité de mouvement 3
2 La position et la relation de commutation canonique 4
A Localisation, position et translations 4
B La relation de commutation canonique 6
3 Réalisations "x" et "p" 9
A Les spectres de X et P 9
B Les états propres de X 10
C Les fonctions d'onde 11
D Réalisations de X et P 13
E La transformation de Fourier 15
F Généralisation 17
G La canonicité de X et P 19
4 Conjugaison et inégalités de Heisenberg 20
A Propriétés de conjugaison en x et p 20
B L'inégalité de Heisenberg 21
C Inégalités de Heisenberg locales 23
D Au-delà de Heisenberg 25
E Informations sur x et p 26
5 Généralisation à 3 dimensions 27
A Le groupe des translations et la quantité de mouvement . 27
B La position 28
C Réalisations "$\mathbf{r}$" et "$\mathbf{p}$" 30
D Application : profils Compton 32
6 Translations discrètes et symétrie cristalline 35
A Théorème de Bloch 35
B Quasi-quantité de mouvement, zone de Brillouin 37
C Bandes d'énergie 40
7 Fonctions d'onde et systèmes composés 42
A Fonctions d'onde à $\mathcal{N}$ quantons 42
B Systèmes de $\mathcal{N}$ quantons identiques 44
C Faut-il toujours (anti)symétriser ? 46
Exercices 49

5 La dynamique du quanton (de Galilée à Schrödinger) 1
1 L'invariance galiléenne 1
2 Le générateur galiléen 3
A La représentation du groupe de Galilée 3
B L'expression canonique du générateur 4
3 Hamiltonien et potentiels 5
A L'opérateur vitesse 5
B L'expression canonique du hamiltonien 6

4 Le quanton libre . . . 7
A Le hamiltonien et les états stationnaires . . . 7
B Irréductibilité et élémentarité . . . 9
C Projectivité et massivité . . . 10
D La règle de supersélection sur la masse galiléenne . . . 12
E L'évolution du quanton libre . . . 14
5 Le quanton en interaction avec un champ extérieur . . . 17
A Interprétation physique du hamiltonien d'interaction . . . 17
B Les équations de Schrödinger . . . 17
C Les conditions de continuité . . . 19
D Non-dégénérescence, réalité, parité . . . 20
E Étude qualitative des états stationnaires . . . 20
6 Le quanton tridimensionnel . . . 30
A Le générateur galiléen et le hamiltonien . . . 31
B Le courant de probabilité . . . 32
7 Systèmes à plusieurs quantons . . . 33
A Quantons libres . . . 33
B Quantons en interaction . . . 34
C Système à deux quantons. Séparation du mouvement du centre d'inertie . . . 36
8 Vers une théorie quantique einsteinienne . . . 38
Exercices . . . 41

6 Potentiels simples **1**
I. POTENTIEL HARMONIQUE . . . 2
1 L'oscillateur harmonique à une dimension . . . 2
A Le hamiltonien . . . 3
B Le spectre de l'oscillateur . . . 6
2 Conséquences et applications . . . 8
A Spectre de vibration des molécules diatomiques . . . 8
B Capacité calorifique des solides, modèle d'Einstein . . . 11
C Capacité calorifique des solides, modèle de Debye . . . 14
3 États stationnaires de l'oscillateur harmonique . . . 17
A Propriétés . . . 17
B Fonctions d'onde des états stationnaires . . . 20
4 Applications . . . 22
A À la recherche d'une limite classique . . . 22
B Évolution temporelle . . . 25
5 Les états cohérents . . . 28
6 ~~Les états comprimés~~ . . . 31
II. POTENTIELS PONCTUELS . . . 31
7 Le puits ponctuel . . . 31
A Notations . . . 31
B L'équation de Schrödinger ; condition aux limites . . . 32
C États liés . . . 33
D États de diffusion . . . 34
E L'équation intégrale . . . 37
F La barrière ponctuelle . . . 38
8 Potentiels pluriponctuels (polydeltas) . . . 38
A Le puits ponctuel double . . . 38

B Le "peigne de Dirac" 40
C Le puits N-uple 42
D La formation des bandes ($N \to \infty$) 48
III. POTENTIEL LINÉAIRE 50
9 Le quanton dans un champ uniforme 50
10 L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde 52
A Réduction et dédimensionnement du hamiltonien 52
B La fonction d'Airy 53
C Comportements asymptotiques et à l'origine 54
D L'évolution du quanton 58
11 Le puits linéaire 59
A Les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde 59
B Le rebond des neutrons 61
IV. POTENTIELS PARTENAIRES ET APPARENTÉS 63
12 Le superpotentiel 63
A De Schrödinger à Riccati 63
B La factorisation du hamiltonien 64
13 Hamiltoniens partenaires 66
A États liés 66
B États de diffusion 67
C Exemples 68
D Généralisations 71
14 Hamiltoniens isospectraux 71
A Potentiels apparentés 71
B Exemple : l'oscillateur harmonique 73
15 La supersymétrie 76
Exercices 78

7 Les rotations et le moment angulaire 1
1 Le groupe des rotations 1
A L'isotropie de l'espace euclidien 1
B Les matrices de rotation 2
C Angles d'Euler 5
D La non-commutativité des rotations 7
2 Le moment angulaire 9
A Le générateur des rotations 9
B Interprétation physique 9
C Les relations de commutation du moment angulaire . . . 11
3 Rotation des grandeurs physiques 13
A Scalaires 13
B Vecteurs 14
4 Diagonalisation du moment angulaire 17
A Redéfinitions et notations 18
B L'escalade des valeurs propres 19
C Les représentations du groupe des rotations 22
D Opérateurs tensoriels irréductibles 26
5 Moments angulaires entiers et demi-entiers 28
6 Le moment angulaire orbital 30
A Définition, relations de commutation 30
B Diagonalisation et réalisation "**r**" 32

C Les harmoniques sphériques 33
7 Rotateurs et molécules 40
A Cas des molécules linéaires 41
B Cas des molécules non-linéaires 44
8 Potentiels centraux 59
A Potentiels centraux et invariance par rotation 59
B Le potentiel centrifuge et le hamiltonien réduit 59
C L'équation de Schrödinger radiale 62
D Le quanton libre 65
9 Le spin 69
A L'opérateur de spin 69
B L'espace des états de spin 70
C Le spin 1/2 72
D L'hélicité et le cas de la masse nulle 75
10 Composition des moments angulaires 78
A Addition de deux moments angulaires 78
B Le cas de deux spins 1/2 80
C Le cas général 82
D Moment angulaire d'un système composé 84
E Distributions angulaires 85
F Le théorème de Wigner-Eckart 88
Exercices 90

8 La diffusion **1**
1 La diffusion par un potentiel à une dimension 1
A La séquence initiale 2
B À gauche 4
C À droite 8
D Dans la région intérieure 9
E Le film 9
F La mesure 11
G Le détecteur et la théorie quantique 14
H Taux de comptage et statistique 15
2 La diffusion à trois dimensions 16
A Les états stationnaires de diffusion 16
B Superposition des états stationnaires de diffusion 21
C Un cycle d'expériences 27
3 La théorie de Born 29
A La série de Born 29
B L'approximation de Born 30
C Conditions de validité 32
D Comportements des sections efficaces 36
4 Diffusion par un ensemble de diffuseurs 40
A Approximation de diffusion simple 40
B Amplitude de diffusion simple 42
C Sections efficaces cohérente et incohérente 43
D Diffusion de petits paquets d'ondes par un grand ensemble 46
5 ~~Analyse en déphasages~~ 51
~~Exercices~~ 52

9 ~~Interactions électriques et magnétiques~~ 1
I. ~~SYSTÈMES COULOMBIENS~~ 1
II. ~~PROBLÈMES MAGNÉTIQUES~~ 1
III. ~~THÉORIE SEMICLASSIQUE DU RAYONNEMENT~~ 1

10 ~~Quantons identiques~~ 1

11 ~~Mesure et décohérence~~ 1

Chapitre 1

Le formalisme hilbertien de la théorie quantique

Ce premier chapitre décrit les concepts mathématiques généraux utilisés pour formaliser la théorie quantique. Comme toute théorie physique, la théorie quantique possède plusieurs formalisations mathématiques, ayant des niveaux de généralité et d'abstraction variés. Le formalisme que nous allons développer est, à l'heure actuelle, le plus répandu et allie une large validité à une relative simplicité. Ce formalisme repose sur les notions mathématiques d'espace de Hilbert et d'opérateurs dans un tel espace. Nous en rappellerons les principaux aspects, de façon plus descriptive que démonstrative, renvoyant aux ouvrages de mathématiques pour une étude plus rigoureuse.

1 Espace de Hilbert, rappels mathématiques

Soit un *espace vectoriel* $\mathcal{H}$ sur un corps qui sera toujours ici celui des nombres complexes, $\mathbb{C}$. On appelle "produit intérieur" sur $\mathcal{H}$ une forme sesquilinéaire, c'est-à-dire une application associant à tout couple w, v de vecteurs dans $\mathcal{H}$, un nombre complexe, noté (w, v), présentant les propriétés suivantes (deux d'entre elles impliquant la troisième) :

$$\begin{cases} (w, \lambda v + \lambda' v') = \lambda (w, v) + \lambda' (w, v') \,, & \text{(linéarité à droite)} \\ (\mu w + \mu' w', v) = \bar{\mu} (w, v) + \bar{\mu}' (w', v) \,, & \text{(antilinéarité à gauche)} \\ (w, v) = \overline{(v, w)} \,. \end{cases} \tag{1.1.1}$$

Si la forme quadratique associée au produit intérieur est définie positive, autrement dit si

$$\begin{cases} (v, v) \geq 0 \,, \\ (v, v) = 0 \quad \text{ssi } v = 0 \,, \end{cases} \tag{1.1.2}$$

l'espace est appelé espace de Hilbert. Par généralisation à partir du cas de l'espace euclidien ordinaire, le produit intérieur est encore appelé produit scalaire et l'on définit la norme $\|v\|$ d'un vecteur v par :

$$\|v\| := (v, v)^{1/2} \tag{1.1.3}$$

(voir exercice **1.1**). Ces définitions suffisent à établir une propriété géométrique fondamentale, exprimée par l'*inégalité de Schwarz* (exercice **1.2**) :

$$\big|(w,v)\big| \leq \|w\| \, \|v\| \, . \tag{1.1.4}$$

Comme dans tout espace vectoriel, on introduit la notion de *base*, ou famille de vecteurs permettant une décomposition linéaire unique de tout vecteur de $\mathcal{H}$. Le nombre de vecteurs d'une base est une propriété intrinsèque de $\mathcal{H}$, sa *dimension* N. On notera parfois $\mathcal{H}_N$, un espace de Hilbert lorsqu'on voudra insister sur sa dimension. Un espace de Hilbert peut être de dimension finie ou infinie. Dans ce dernier cas, il s'avère que la définition ci-dessus est insuffisante et qu'il convient de lui ajouter un axiome de nature topologique (convergence de toute suite de Cauchy) pour l'énoncé et la discussion duquel nous renvoyons aux ouvrages de mathématiques.

Exemple 1 : Soit l'ensemble $\mathbb{C}^2$ des couples de nombres complexes. Soient $v = (c_1, c_2)$ et $w = (d_1, d_2)$ deux éléments de $\mathbb{C}^2$. La définition du produit scalaire $(v,w) := \overline{c_1}\, d_1 + \overline{c_2}\, d_2$ munit $\mathbb{C}^2$ d'une structure d'espace de Hilbert à 2 dimensions. Cet exemple se généralise immédiatement à N dimensions et fournit une représentation générique d'un espace de Hilbert $\mathcal{H}_N$.

Exemple 2 : Soit l'ensemble $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ des fonctions complexes d'une variable réelle, de carré sommable, c'est-à-dire $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}) = \big\{ f : \mathbb{R} \to \mathbb{C} \;\big|\; \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, |f(x)|^2 < +\infty \big\}$. Soient $f, g \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$; la définition du produit scalaire $(f,g) := \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, \overline{f(x)}\, g(x)$ munit $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ d'une structure d'espace de Hilbert de dimension infinie.

Les propriétés métriques de l'espace de Hilbert permettent de définir l'*orthogonalité* de deux vecteurs par la nullité de leur produit scalaire. On peut donc considérer des *bases orthonormées*, c'est-à-dire des familles de vecteurs $\{u_n\}$ qui
i) forment une base,
ii) sont normés,
iii) sont deux à deux orthogonaux,
soit :

$$(u_n, u_l) = \delta_{nl} \, , \qquad n, l = 1, 2, \ldots, N \, . \tag{1.1.5}$$

Sur une telle base, les coefficients du développement d'un vecteur quelconque v, soit

$$v = \sum_{n=1}^{N} c_n \, u_n \, , \tag{1.1.6}$$

se calculent tout naturellement suivant

$$c_n = (u_n, v) \, . \tag{1.1.7}$$

La norme de v est alors donnée par le théorème de Pythagore :

$$\|v\|^2 = \sum_{n=1}^{N} |c_n|^2 = \sum_{n=1}^{N} \big|(u_n, v)\big|^2 \, . \tag{1.1.8}$$

2 L'espace des états d'un système quantique

A Amplitudes de transition et produits scalaires

Nous pouvons maintenant formaliser le concept d'*état* quantique. Considérons la notion théorique essentielle d'*amplitude de transition* entre deux états introduite dans le tome I (*Rudiments*). Le terme "état" dans la phrase précédente ne possède jusqu'ici qu'un contenu empirique : il renvoie à l'ensemble des procédures expérimentales utilisées pour préparer l'"état" initial et détecter l'"état" final. La conceptualisation mathématique recherchée, dans le cadre du formalisme hilbertien adopté, est toute naturelle.

> L'état d'un système quantique est représenté par un vecteur, normé à l'unité, d'un espace de Hilbert $\mathcal{H}$, appelé "espace des états" du système. L'amplitude de transition entre deux états est donnée par le produit scalaire des vecteurs correspondants.

Un état a est représenté par un vecteur unitaire $v_a \in \mathcal{H}$. On confondra désormais l'état a et le vecteur normé v_a qui le représente. L'amplitude de transition entre deux états v_a et v_b s'écrit alors :

$$\langle v_b | v_a \rangle = (v_b, v_a) \,. \tag{1.2.1}$$

La probabilité de transition s'écrit quant à elle

$$\mathcal{P}(v_b \leftarrow v_a) = \big|(v_b, v_a)\big|^2 \,. \tag{1.2.2}$$

Cette identification donne immédiatement un sens mathématique aux diverses notions physiques fondamentales caractérisant les états quantiques (voir *Rudiments*, chapitre 4).

Le caractère unitaire des vecteurs d'état, c'est-à-dire leur normalisation à l'unité

$$\|v\|^2 = (v, v) = 1 \,, \tag{1.2.3}$$

permet d'interpréter les amplitudes de transition comme amplitudes de probabilité. En effet, il découle bien de (1.2.2) et (1.2.3) que la probabilité de "non-transition", c'est-à-dire de transition d'un état vers lui-même, est égale à l'unité :

$$\mathcal{P}(v \leftarrow v) = \big|(v, v)\big|^2 = 1 \,. \tag{1.2.4}$$

Mieux, il en résulte que *toutes* les probabilités sont bornées supérieurement par l'unité :

$$\mathcal{P}(w \leftarrow v) = \big|(w, v)\big|^2 \leq 1 \,. \tag{1.2.5}$$

Cette condition est automatiquement remplie grâce à l'inégalité de Schwarz (1.1.4) dès lors que v et w sont normés (voir exercice **1.4**).

Un ensemble disjoint d'états est représenté par un ensemble de vecteurs orthogonaux, puisque (voir *Rudiments*, équation (4.2.18))

$$\langle u_n | u_{n'} \rangle = (u_n, u_{n'}) = 0 \,, \qquad n \neq n' \,. \tag{1.2.6}$$

Quant à la complétude (voir *Rudiments*, équation (4.2.19)) d'un tel ensemble d'états, elle s'écrit

$$\sum_{n=1}^{N} \mathcal{P}(v \leftarrow u_n) = 1 \,, \tag{1.2.7}$$

ou encore

$$\sum_{n=1}^{N} \left|\langle v|u_n\rangle\right|^2 = \left|\langle v|v\rangle\right|^2 . \tag{1.2.8}$$

Une fois les amplitudes $\langle\cdot|\cdot\rangle$ remplacées par les produits scalaires $(.,.)$, on reconnaît le théorème de Pythagore (1.1.7) exprimant que la famille de vecteurs considérée forme une base.

> Une famille complète et disjointe d'états quantiques est représentée par une base orthonormée de l'espace des états.

Enfin, la propriété de conjugaison (1.1.1) des produits scalaires coïncide avec la relation de conjugaison (*Rudiments*, équation (4.4.44)) des amplitudes quantiques.

B Phases

Cependant, la correspondance entre états et vecteurs d'états n'est pas biunivoque. C'est que les probabilités ne dépendent que du *module* des amplitudes de probabilité, et que la phase de ces dernières est arbitraire. Il en résulte que deux vecteurs (normés) de $\mathcal{H}$ ne différant que par une phase, v et $v' = e^{i\alpha}\, v$, représentent le même état physique puisqu'ils conduisent aux mêmes probabilités de transition. Si $v' = e^{i\alpha}\, v$ et $w' = e^{i\beta}\, w$:

$$(w', v') = e^{i(\alpha-\beta)}\, (w, v)\,, \tag{1.2.9}$$

$$\left|(w', v')\right|^2 = \left|(w, v)\right|^2 . \tag{1.2.10}$$

À proprement parler donc, tous les vecteurs unitaires de $\mathcal{H}$ différant par leur seule phase, c'est à dire *tous* les vecteurs de la forme $e^{i\alpha}\, v,\ \forall\alpha \in \mathbb{R}$, représentent le même état physique. La relation entre vecteurs de $\mathcal{H}$ "ne différer que par la phase", est une relation d'équivalence qui découpe $\mathcal{H}$ en classes d'équivalence, appelées rayons. On dira ainsi que :

> Un état d'un système quantique est représenté de façon unique par un rayon unitaire de l'espace de Hilbert des états.

Dans la pratique, on choisit presque toujours un représentant dans la classe d'équivalence, c'est-à-dire un vecteur particulier du rayon, pour représenter l'état considéré. Il convient néanmoins de garder présent à l'esprit l'arbitraire de la phase des vecteurs d'état. Cet arbitraire a d'importantes conséquences physiques, par exemple dans la théorie du spin (voir chapitre 7).

3 Opérateurs

A Opérateurs et matrices

On appelle *opérateur* dans un espace de Hilbert $\mathcal{H}$ une application linéaire de $\mathcal{H}$ dans $\mathcal{H}$. Ainsi un opérateur T fait correspondre à tout vecteur $v \in \mathcal{H}$ un vecteur $v' = Tv \in \mathcal{H}$ de telle façon que :

$$T(\lambda v + \mu w) = \lambda T v + \mu T w \tag{1.3.1}$$

(voir exercice **1.5**).

Lorsque l'on a choisi une base $\mathcal{B} = \{u_n\}$ et que l'on cherche à exprimer les composantes du vecteur $v' = Tv$ à partir de celles du vecteur v, on obtient :

$$\begin{aligned} c'_n &:= (u_n, v') = (u_n, Tv) \\ &= \Big(u_n, T\Big(\sum_l c_l u_l\Big)\Big) \\ &= \sum_l (u_n, Tu_l)\, c_l \,. \end{aligned} \tag{1.3.2}$$

On note $\mathsf{T}^{\mathcal{B}}$ la *matrice* associée à l'opérateur T dans la base $\mathcal{B}$; elle est définie par ses éléments :

$$\mathsf{T}^{\mathcal{B}}_{nl} := (u_n, Tu_l) \,. \tag{1.3.3}$$

On écrit donc :

$$c'_n = \sum_l \mathsf{T}^{\mathcal{B}}_{nl} c_l \,. \tag{1.3.4}$$

On voit comment l'action d'un opérateur sur un vecteur peut être représentée par celle d'une matrice (numérique) sur le "vecteur-colonne" représentant (numériquement) le vecteur en question. Mais attention : les composantes du vecteur-colonne dépendent du choix (arbitraire) de la base, et ne sont donc pas intrinsèquement associées au vecteur et à l'opérateur considérés. Ce point étant considéré comme acquis, nous n'expliciterons pas toujours la dépendance de la matrice par rapport à la base, sous-entendant l'indice $\mathcal{B}$ dans la notation T.

Pour un opérateur T, on a très souvent à calculer des produits scalaires du type (w, Tv). Ils sont appelés (improprement) "éléments de matrice de T" à cause de leur ressemblance formelle avec (1.3.3). On pourrait dire encore que (w, Tv) est un élément de matrice de T dans une base non nécessairement orthogonale comprenant v et w. La connaissance de tous les éléments de matrice d'un opérateur T équivaut évidemment à celle de l'opérateur T lui-même : il suffit en vérité d'après ce qui précède de connaître les nombres (w, Tv) lorsque w et v parcourent une base donnée $\{u_n\}$.

Le produit scalaire permet de définir une opération d'*adjonction* sur les opérateurs de $\mathcal{H}$. Tout opérateur T de $\mathcal{H}$ possède un adjoint $T^\dagger$ qui est défini par ses éléments de matrice à partir de ceux de T :

$$\begin{aligned} (w, T^\dagger v) &:= (Tw, v) \\ &= \overline{(v, Tw)} \,. \end{aligned} \tag{1.3.5}$$

On en déduit d'après (1.3.3) que la matrice représentative de $T^\dagger$ (dans une base donnée) est reliée à celle de T (dans la même base) par

$$\begin{aligned} {\mathsf{T}^\dagger}_{nl} &= (u_n, T^\dagger u_l) \\ &= (Tu_n, u_l) = \overline{(u_l, Tu_n)} \,, \end{aligned} \tag{1.3.6}$$

soit :

$${\mathsf{T}^\dagger}_{nl} = \overline{\mathsf{T}_{ln}} \,, \tag{1.3.7}$$

ou encore

$$\mathsf{T}^\dagger = \overline{\mathsf{T}^{\mathrm{t}}} \tag{1.3.8}$$

où le symbole "t" désigne la transposition des matrices.

Une autre propriété importante concerne l'adjoint d'un produit d'opérateurs. En vertu de la définition (1.3.5), on a :

$$\begin{aligned}(w,(AB)^\dagger v) &= (ABw,v)\\ &= \overline{(v,ABw)} = \overline{(A^\dagger v, Bw)} = \overline{(B^\dagger A^\dagger v, w)}\\ &= (w, B^\dagger A^\dagger v)\,,\end{aligned} \tag{1.3.9}$$

et donc

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger\,. \tag{1.3.10}$$

Dernière propriété, l'adjoint d'une combinaison linéaire d'opérateurs est évidemment donné par :

$$(\lambda A + \lambda' B)^\dagger = \bar\lambda A^\dagger + \bar\lambda' B^\dagger\,. \tag{1.3.11}$$

B Exemples

a) Opérateurs unitaires

Un opérateur U est dit unitaire si et seulement si

$$U^\dagger U = UU^\dagger = I\,, \tag{1.3.12}$$

où I est l'opérateur identité. Autrement dit, l'opérateur inverse de U existe et se confond avec son adjoint :

$$U^{-1} = U^\dagger\,. \tag{1.3.13}$$

Il découle de cette définition que

$$\begin{aligned}(Uw,Uv) &= (w,U^\dagger Uv)\\ &= (w,Iv)\\ &= (w,v)\,,\quad \forall w,v\in\mathcal{H}\,.\end{aligned} \tag{1.3.14}$$

Autrement dit, *un opérateur unitaire laisse invariants les produits scalaires.* Cette propriété aurait pu être prise comme définition.

Les opérateurs unitaires permettent de réaliser des changements de base. Il résulte de (1.3.14) que l'ensemble des vecteurs $\{u'_n\}$ transformés par U des vecteurs d'une base $\{u_n\}$,

$$u'_n = Uu_n\,,\quad n=1,2,\ldots,N\,, \tag{1.3.15}$$

est une autre base orthonormée. En effet :

$$\begin{aligned}(u'_n,u'_l) &= (Uu_n,Uu_l)\\ &= (u_n,u_l) = \delta_{nl}\,.\end{aligned} \tag{1.3.16}$$

Réciproquement, étant donné deux bases orthonormées $\{u_n\}$ et $\{u'_n\}$, il existe toujours un opérateur unitaire U qui les relie suivant (1.3.15). La matrice représentative de l'opérateur unitaire U est donnée, dans la base $\{u_n\}$, par ses éléments :

$$\mathsf{U}_{nl} = (u_n,Uu_l) = (u_n,u'_l)\,. \tag{1.3.17}$$

Ses colonnes représentent donc les composantes des nouveaux vecteurs de base dans l'ancienne base. À ce titre, ce sont des vecteurs orthonormés. Il en va de même pour les lignes.

Les opérateurs unitaires jouent dans l'espace de Hilbert un rôle analogue aux rotations dans l'espace euclidien qui conservent le produit scalaire et sont représentés par des matrices orthogonales.

b) Opérateurs hermitiques

Une seconde catégorie importante d'opérateurs est celle des opérateurs *hermitiques*. L'opérateur A est dit hermitique (ou auto-adjoint) s'il est identique à son adjoint :

$$A^\dagger = A\,. \tag{1.3.18}$$

On a alors

$$(v, Aw) = (Av, w)\,. \tag{1.3.19}$$

La matrice A représentant l'opérateur A dans une base particulière $\{u_n\}$ obéit alors d'après (1.3.8), à la condition

$$\mathsf{A}^{\mathrm{t}} = \overline{\mathsf{A}}\,. \tag{1.3.20}$$

En particulier, ses éléments diagonaux sont réels et ses éléments symétriques par rapport à la diagonale principale sont conjugués.

Il existe une relation intime entre opérateurs unitaires et opérateurs hermitiques. Tout d'abord, si f est une fonction de variable complexe, disons analytique,

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n z^n\,, \tag{1.3.21}$$

on pourra, en général, définir à partir d'un opérateur T, l'opérateur $f(T)$:

$$f(T) := \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n T^n\,, \tag{1.3.22}$$

sous réserve de convergence de la série. On peut, en tout cas en dimension finie, montrer que l'exponentielle d'un opérateur existe toujours :

$$\exp(T) := \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\, T^n\,. \tag{1.3.23}$$

On a alors le résultat suivant :

Si l'opérateur A est hermitique, l'opérateur

$$U := \exp(iA) \tag{1.3.24}$$

est unitaire.

Il est en effet clair que

$$\begin{aligned} U^\dagger &= \big[\exp(iA)\big]^\dagger\,, \\ &= \exp(-iA^\dagger) = \exp(-iA)\,, \end{aligned} \tag{1.3.25}$$

et l'on vérifie aisément que

$$\exp(-iA) = \big[\exp(iA)\big]^{-1} . \tag{1.3.26}$$

On voit qu'il y a entre opérateurs hermitiques et unitaires exactement la même relation qu'entre nombres réels ("la droite") et nombres complexes de module unité ("le cercle") — qui d'ailleurs *sont* les opérateurs respectivement hermitiques et unitaires dans un espace de Hilbert à une dimension ; on peut dire encore que les opérateurs hermitiques et unitaires généralisent à N dimensions, les notions de nombres réels et complexes-unitaires à 1 dimension.

c) Projecteurs

On appelle *projection orthogonale* sur un vecteur unitaire u, l'opération linéaire qui associe à tout vecteur sa composante sur u. Cette opération définit donc un opérateur noté Π_u et appelé "projecteur" (sur u) :

$$\Pi_u v \coloneqq (u, v)\, u . \tag{1.3.27}$$

On note les propriétés :

$$\Pi_u \Pi_u = \Pi_u \quad \text{(idempotence)}, \tag{1.3.28}$$

$$\Pi_u \Pi_{u'} = 0 , \quad \text{ssi } (u, u') = 0 . \tag{1.3.29}$$

Avec cette notion, dont on verra plus loin l'utilité, la donnée d'une base orthonormée $\{u_n\}$ est équivalente à celle de la famille des projecteurs Π_{u_n} sur les vecteurs de base. Les projecteurs d'une telle famille (dite orthogonale) obéissent aux relations

$$\Pi_{u_n} \Pi_{u_l} = \delta_{nl}\, \Pi_{u_n} , \qquad n, l = 1, 2, \ldots, N , \tag{1.3.30}$$

d'après (1.3.28) et (1.3.29). La décomposition (1.1.6)(1.1.7) d'un vecteur v quelconque sur la base $\{u_n\}$ s'écrit simplement

$$v = \sum_n \Pi_{u_n} v . \tag{1.3.31}$$

Cette expression valant pour tout vecteur v, il faut donc que

$$\sum_n \Pi_{u_n} = I , \tag{1.3.32}$$

où I est l'opérateur identité dans $\mathcal{H}$. Cette dernière relation exprime ainsi le caractère complet de l'ensemble $\{u_n\}$, c'est-à-dire le fait que *tout* vecteur de $\mathcal{H}$ peut s'exprimer comme combinaison linéaire des $\{u_n\}$. Cette propriété, dite de "complétude", est donc équivalente à la caractérisation de $\{u_n\}$ comme *base* de $\mathcal{H}$. On vérifie aisément enfin qu'un projecteur est hermitique.

Les exercices **1.6** à **1.14** proposent l'étude de plusieurs opérateurs particuliers — mais d'intérêt général.

C Domaines d'opérateurs

Un mot de mise en garde est nécessaire. Les développements de cette section sur les opérateurs ne posent guère de problèmes tant que la dimension de l'espace de Hilbert est finie. Mais dans le cas contraire, de plus grandes précautions mathématiques s'imposeraient en toute rigueur. C'est que la définition même d'un opérateur exige quelque subtilité. En effet, dans le cas de la dimension finie, toute transformation linéaire spécifie un opérateur. Il suffit de choisir une base, où une telle application s'exprime par une certaine transformation matricielle, qui définit bien, une fois abstraction faite de la base, un opérateur. La situation est plus délicate en dimension infinie. On peut certes toujours choisir une base orthonormée $\{u_n\}$, qui permet de caractériser un vecteur v par ses composantes $c_n = (u_n, v)$ — à la condition toutefois que ces composantes satisfassent à la contrainte $\sum_1^\infty |c_n|^2 < \infty$ qui permet d'attribuer au vecteur la norme sans lequel il n'aurait pas d'existence légale. Or il est clair qu'une transformation linéaire quelconque des composantes c_n ne respectera en général pas cette condition. On est donc amené à inclure dans la définition même d'un opérateur, outre l'application linéaire qu'il réalise, son "domaine", c'est-à-dire l'ensemble, en général plus réduit que l'espace de Hilbert lui-même, des vecteurs auxquels il peut s'appliquer (exercice **1.16**). Cette remarque a de fortes incidences sur les propriétés de l'opération d'adjonction : le domaine de l'adjoint $A^\dagger$ ne coïncide pas nécessairement avec celui de l'opérateur A. Aussi, là où nous avons défini des opérateurs hermitiques, les mathématiciens distinguent les opérateurs "auto-adjoints" (où le domaine de l'adjoint coïncide avec celui de l'opérateur initial) et les opérateurs seulement "symétriques" (où tel n'est pas le cas). Dans la plupart des cas que nous rencontrerons, les opérateurs d'intérêt physique ont des domaines suffisamment grands (dits alors "denses" dans l'espace de Hilbert) pour pouvoir être manipulés sans trop de précautions. Il convient cependant de garder en tête la possibilité d'occurrence de telles difficultés, qui peuvent d'ailleurs se produire dans des situations assez simples ; nous en verrons plus loin un exemple dans l'exercice **5.10**. Nous nous contenterons ici de renvoyer aux ouvrages spécialisés de mathématiques pour une étude plus approfondie de ces questions.

4 La notation de Dirac

Les physiciens, en théorique quantique, utilisent souvent une notation commode, inventée par Dirac, et qui diffère quelque peu de la notation mathématique usuelle des paragraphes précédents. Le point de départ consiste à "fendre en deux" la barre centrale du symbole $\langle v_b|v_a\rangle$ de l'amplitude de transition, pour individualiser les deux symboles séparés $\langle v_b|$ et $|v_a\rangle$. Le "crochet" se disant en anglais "bracket" Dirac baptisa "bra" et "ket" respectivement les entités $\langle\cdot|$ et $|\cdot\rangle$ (l'élision du "c" peut être considérée comme un lapsus révélateur des problèmes posés par la rigorisation du dédoublement de la barre du "bra(c)ket"...). Les kets deviennent alors simplement une autre notation pour les vecteurs de l'espace de Hilbert : le vecteur qui représente l'état a peut ainsi être symbolisé, à la mathématicienne, par v_a et, à la physicienne, par $|v_a\rangle$. Quant aux "bras", on peut mathématiquement les identifier aux formes linéaires sur $\mathcal{H}$. On sait en effet que l'ensemble des formes linéaires sur $\mathcal{H}$ constitue un espace de Hilbert $\mathcal{H}^*$,

le dual de $\mathcal{H}$ et qu'il existe entre $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}^*$ un isomorphisme canonique qui à tout vecteur $w \in \mathcal{H}^*$ fait correspondre la forme linéaire $F_w(\cdot) = (w, .)$. Cet isomorphisme garantit donc pour chaque état l'existence simultanée d'un ket et d'un bra. La notation de Dirac charge donc le symbole $\langle v_b|v_a\rangle$ d'un sens mathématique formel, puisqu'il faut y lire maintenant le produit scalaire des vecteurs v_a et v_b qui se "réalise" par la fusion de la double barre du bra $\langle v_b|$ et du ket $|v_a\rangle$:

$$\langle v_b||v_a\rangle \longrightarrow \langle v_b|v_a\rangle \,, \tag{1.4.1}$$

représentant l'application mathématiquement symbolisée par

$$v_b, v_a \longrightarrow (v_b, v_a) \,. \tag{1.4.2}$$

L'avantage de la notation de Dirac est de permettre la manipulation presque automatique des structures algébriques de l'espace de Hilbert en jouant sur les clivages et soudures effectuées en divers points d'une chaîne de bras et de kets. Considérons ainsi, en notation de Dirac, le développement d'un état quelconque v, noté $|v\rangle$, sur la base $\{u_n\}$, notée $\big\{|u_n\rangle\big\}$. On a, en réécrivant (1.1.6) et (1.1.7) :

$$|v\rangle = \sum_n c_n |u_n\rangle \,, \tag{1.4.3}$$

avec

$$c_n = \langle u_n|v\rangle \,. \tag{1.4.4}$$

Modifions légèrement l'écriture de (1.4.3), en plaçant, ce qui est permissible, le scalaire c_n *après* le vecteur $|u_n\rangle$ qu'il multiplie, et remplaçons le par son expression (1.4.4). Il vient :

$$|v\rangle = \sum_n \underbrace{|u_n\rangle}\ \underbrace{\langle u_n|v\rangle} \,, \tag{1.4.5}$$

où nous indiquons comment doivent être découpées les chaînes de trois symboles figurant dans la sommation. Mais réorganisons ces symboles autrement, en clivant le produit scalaire $\langle u_n|v\rangle$ pour regrouper les deux premiers termes en un symbole de type $|u_n\rangle\langle u_n|$:

$$|v\rangle = \sum_n \underbrace{|u_n\rangle\langle u_n|}\ \underbrace{|v\rangle} \,. \tag{1.4.6}$$

Quel peut être le sens d'une telle écriture ? Considérons le symbole formel "ket-bra" $|u_n\rangle\langle u_n|$. Appliquons-le à un vecteur quelconque $|v\rangle$ et passons du découpage initial $\big(|u_n\rangle\langle u_n|\big)\,|v\rangle$ au découpage final $|u_n\rangle\,\big(\langle u_n|v\rangle\big)$, les parenthèses indiquant la réorganisation ; on voit que l'on obtient un vecteur de $\mathcal{H}$, colinéaire à $|u_n\rangle$ de longueur $\langle u_n|v\rangle$ (puisque $|u_n\rangle$ est unitaire). Autrement dit, on obtient la projection de $|v\rangle$ sur $|u_n\rangle$, et $|u_n\rangle\langle u_n|$ est le projecteur Π_{u_n} correspondant :

$$|u_n\rangle\langle u_n| = \Pi_{u_n} \,. \tag{1.4.7}$$

L'expression (1.4.6) est la décomposition (1.3.31) déjà rencontrée.

C'est la forme symbolique (1.4.7) des projecteurs en notation de Dirac qui rend cette notation particulièrement féconde, par l'utilisation systématique de

la "condition de complétude" (1.3.32) (appelée parfois "relation de fermeture") écrite sous la forme

$$\sum_n |u_n\rangle\langle u_n| = I\,. \tag{1.4.8}$$

Montrons ainsi comment cette relation, et la manipulation des symboles de Dirac, permet une démonstration "machinale" du théorème de Pythagore. Soit donc à calculer le carré de la norme d'un vecteur $|v\rangle$:

$$\|v\|^2 = \langle v|v\rangle\,. \tag{1.4.9}$$

Clivant le produit scalaire en son bra et son ket, on peut également interposer l'opérateur identité entre les deux, puisqu'évidemment $I|v\rangle = |v\rangle$. On a alors

$$\langle v|v\rangle = \langle v|I|v\rangle\,. \tag{1.4.10}$$

Substituant alors pour I sa représentation (1.4.8) comme somme de projecteurs, on obtient

$$\langle v|v\rangle = \langle v|\Big(\sum_n |u_n\rangle\langle u_n|\Big)|v\rangle\,, \tag{1.4.11}$$

puis, utilisant la linéarité,

$$\langle v|v\rangle = \sum_n \underbrace{\langle v|}\ \underbrace{|u_n\rangle\langle u_n|}\ \underbrace{|v\rangle}\,, \tag{1.4.12}$$

où l'on a indiqué le découpage initial des termes de la somme. Leur regroupement mène alors à l'écriture

$$\begin{aligned}\langle v|v\rangle &= \sum_n \underbrace{\langle v|u_n\rangle}\ \underbrace{\langle u_n|v\rangle}\,,\\ &= \sum_n \big|\langle v|u_n\rangle\big|^2\,,\end{aligned} \tag{1.4.13}$$

et l'on reconnaît l'expression (1.1.8) déjà écrite dans la notation traditionnelle. On utilisera désormais ce type de technique sans la détailler à chaque fois.

En notation de Dirac, les éléments de matrice d'un opérateur T seront notés

$$(w, Tv) = \langle w|T|v\rangle\,, \tag{1.4.14}$$

l'opérateur prenant place entre le bra et le ket. Cette notation est cependant ambiguë : la symétrie apparente de l'écriture $\langle w|T|v\rangle$ ne permet pas de savoir, a priori, si T agit vers la droite ou vers la gauche, c'est-à-dire sur le ket $|v\rangle$, ou sur le bra $\langle w|$. La distinction entre l'opérateur T et son adjoint $T^\dagger$ est ainsi peu claire. C'est là un inconvénient essentiel de la notation de Dirac, et l'une des raisons pour lesquelles nous reviendrons parfois à la notation mathématique. Mais inversement, la notation de Dirac est parfaitement adaptée aux opérateurs hermitiques puisque, par définition, ils se confondent avec leur adjoint. Les deux interprétations de $\langle w|T|v\rangle$ sont donc possibles a priori. Par contre, si T n'est pas hermitique, nous convenons qu'il agit toujours sur le ket, conformément à la correspondance (1.4.14). On écrira ainsi

$$\langle w|\underbrace{T^\dagger|v\rangle} = \overline{\langle v|\underbrace{T|w\rangle}} = \underbrace{\langle w|T}\,|v\rangle\,, \tag{1.4.15}$$

où les accolades précisent bien la convention utilisée. Une autre façon de considérer cette relation est de remarquer que le bra correspondant au ket $T|w\rangle$ peut s'écrire $\langle w|T^\dagger$; la notation de Dirac rend la conjugaison facile.

La notation de Dirac permet une expression commode d'un opérateur à partir de ses éléments de matrice. Écrivons en effet trivialement

$$T = I\,T\,I\,, \tag{1.4.16}$$

et utilisons la relation de fermeture (1.4.8). Il vient

$$T = \Big(\sum_n |u_n\rangle\langle u_n|\Big)\,T\,\Big(\sum_l |u_l\rangle\langle u_l|\Big)\,, \tag{1.4.17}$$

et, par une manipulation maintenant familière :

$$T = \sum_{n,l} |u_n\rangle\langle u_n|T|u_l\rangle\langle u_l|\,. \tag{1.4.18}$$

Mais

$$\langle u_n|T|u_l\rangle = \mathsf{T}_{nl} \tag{1.4.19}$$

n'est autre que l'élément de la matrice de T, et (1.4.18) se réécrit

$$T = \sum_{n,l} \mathsf{T}_{nl}\,|u_n\rangle\langle u_l|\,. \tag{1.4.20}$$

On appelle souvent "dyadiques" les opérateurs

$$D_{nl} := |u_n\rangle\langle u_l|\,. \tag{1.4.21}$$

Notons que les projecteurs sont les dyadiques diagonaux :

$$\Pi_{u_n} = D_{nn}\,. \tag{1.4.22}$$

Le tableau **1.1** rassemble, dans les deux systèmes de notation, les formules essentielles du formalisme hilbertien.

5 Grandeurs physiques et opérateurs hermitiques

A Probabilités et opérateurs

Soit $\mathcal{A}$ une grandeur physique, propriété d'un système quantique. Nous savons que $\mathcal{A}$ est caractérisée par un certain ensemble de valeurs propres $\{a_n\}$, son spectre (voir *Rudiments*, chapitre 3, section 2). À chaque valeur propre a_n correspond un certain état propre. Mais nous connaissons maintenant la caractérisation mathématique des états, et pouvons affirmer qu'à chaque valeur propre a_n correspond un *vecteur* normé u_n, appartenant à l'espace de Hilbert des états $\mathcal{H}$, et qu'en notation de Dirac nous symboliserons par le ket $|u_n\rangle$. Les états propres de $\mathcal{A}$ étant complets et disjoints, les vecteurs $\{u_n\}$ forment, nous l'avons vu, une base orthonormée dans $\mathcal{H}$. Cette base, naturellement, dépend de la grandeur physique $\mathcal{A}$ considérée.

	Notation "mathématique"	Notation de Dirac
Vecteurs	v, w	$\|v\rangle, \|w\rangle, \ldots$
Produit scalaire	$(w,v) = \overline{(v,w)}$	$\langle w\|v\rangle = \overline{\langle v\|w\rangle}$
Norme	$\|v\|^2 = (v,v) \geq 0$ $\|v\| = 0 \;\Leftrightarrow\; v = 0$	$\|v\|^2 = \langle v\|v\rangle \geq 0$ $\|v\| = 0 \;\Leftrightarrow\; \|v\rangle = 0$
Base : orthonormalité complétude	$(u_n, u_l) = \delta_{nl}$ $\sum_n \Pi_{u_n} = I$	$\langle u_n\|u_l\rangle = \delta_{nl}$ $\sum_n \|u_n\rangle\langle u_n\| = I$
Décomposition	$v = \sum_n (u_n, v) u_n$	$\|v\rangle = \sum_n \|u_n\rangle\langle u_n\|v\rangle$
Pythagore	$\|v\|^2 = \sum_n \big\|(u_n, v)\big\|^2$	$\langle v\|v\rangle = \sum_n \big\|\langle u_n\|v\rangle\big\|^2$
Projecteur	$\Pi_u v = (u,v) u$	$\Pi_u = \|u\rangle\langle u\|$
Opérateur linéaire	$v \longrightarrow Tv$ $T(\lambda v + \mu w) = \lambda Tv + \mu Tw$	$\|v\rangle \longrightarrow T\|v\rangle$ $T(\lambda\|v\rangle + \mu\|w\rangle) = \lambda T\|v\rangle + \mu T\|w\rangle$
Éléments de matrice	$\mathsf{T}_{nl} = (u_n, Tu_l)$	$\mathsf{T}_{nl} = \langle u_n\|T\|u_l\rangle$
Adjonction	$(w, T^\dagger v) = (Tw, v) = \overline{(v, Tw)}$	$\langle w\|\underbrace{T^\dagger\|v\rangle} = \underbrace{\langle w\|T}\,\|v\rangle = \overline{\langle v\|\underbrace{T\|w\rangle}}$
Opérateur unitaire	$U^\dagger = U^{-1}$ $(w,v) = (Uw, Uv)$	$U^\dagger = U^{-1}$ $\langle w\|v\rangle = \langle w\|\underbrace{U^\dagger U\|v\rangle} = \underbrace{\langle w\|U^\dagger}\,\underbrace{U\|v\rangle}$
Opérateur hermitique	$A^\dagger = A$ $(w, Av) = (Aw, v)$	$A^\dagger = A$ $\underbrace{\langle w\|A}\,\|v\rangle = \langle w\|\,\underbrace{A\|v\rangle}$

TAB. 1.1 – Espace de Hilbert, formules essentielles

Pour un état physique quelconque, représenté par le vecteur v, la grandeur physique $\mathcal{A}$ n'est pas numériquement définie, mais peut prendre l'une de ses valeurs propres a_n avec une probabilité donnée par celle de la transition de l'état initial v vers l'état propre u_n correspondant, soit

$$\mathcal{P}_{u_n}(v) := \mathcal{P}(v \leftarrow u_n) = \big|(u_n, v)\big|^2 , \tag{1.5.1}$$

ou encore, en notation de Dirac :

$$\mathcal{P}_{u_n}(v) = \big|\langle u_n|v\rangle\big|^2 . \tag{1.5.2}$$

On peut donc calculer la valeur moyenne, au sens habituel de la théorie des probabilités, de la grandeur $\mathcal{A}$ dans l'état v, valeur moyenne que nous notons $\langle\mathcal{A}\rangle_v$:

$$\langle\mathcal{A}\rangle_v := \sum_n a_n \mathcal{P}_{u_n}(v) . \tag{1.5.3}$$

Utilisons l'expression (1.5.2) des probabilités et la relation de conjugaison $\overline{\langle u_n|v\rangle} = \langle v|u_n\rangle$ pour écrire la valeur moyenne sous la forme

$$\langle\mathcal{A}\rangle_v = \sum_n a_n \langle v|u_n\rangle\langle u_n|v\rangle \tag{1.5.4}$$

et, suivant la technique déjà exposée, transformons cette expression en

$$\langle\mathcal{A}\rangle_v = \langle v|\Big(\sum_n a_n |u_n\rangle\langle u_n|\Big)|v\rangle . \tag{1.5.5}$$

On y reconnaît, pris en sandwich hilbertien dans l'état $|v\rangle$, un opérateur que nous baptisons A :

$$A := \sum_n a_n |u_n\rangle\langle u_n| = \sum_n a_n \Pi_{u_n} . \tag{1.5.6}$$

L'opérateur A est ainsi univoquement défini par les valeurs propres a_n et les états propres u_n correspondants qui caractérisent la grandeur $\mathcal{A}$. Cet opérateur possède les propriétés suivantes :
i) A est *hermitique*. D'après la définition (1.5.6), A est une combinaison linéaire d'opérateurs hermitiques, les projecteurs, à coefficients réels ; en effet, nous supposons réelles les valeurs propres de $\mathcal{A}$ puisque ce sont les valeurs numériques prises par la grandeur physique $\mathcal{A}$ [1]. Formellement :

$$A^\dagger = \sum_n \overline{a_n}\, \Pi_{u_n}^\dagger = \sum_n a_n \Pi_{u_n} = A . \tag{1.5.7}$$

ii) Appliquons l'opérateur A à l'un des vecteurs d'état propres de la grandeur $\mathcal{A}$:

$$A|u_l\rangle = \Big(\sum_n a_n |u_n\rangle\langle u_n|\Big)|u_l\rangle = \sum_n a_n |u_n\rangle\langle u_n||u_l\rangle . \tag{1.5.8}$$

[1] Cette hypothèse peut être abandonnée et le cadre de la théorie quantique élargi. Ainsi, par exemple, la fonction complexe $e^{i\varphi}$ est aussi "physique" que son argument réel, l'angle φ. (Voir J.-M. Lévy-Leblond, "Who is Afraid of Non Hermitian Operators ? A Quantum Description of Angle and Phase", *Ann. Phys. (N.Y.)* **101** (1976), 319.) Nous n'aurons toutefois pas besoin de cette extension dans la suite de ce cours, et nous nous en tiendrons au formalisme usuel, ici développé.

On a alors, d'après la relation d'orthonormalité $\langle u_n|u_l\rangle = \delta_{nl}$ de la base des vecteurs d'état propres :

$$A|u_l\rangle = a_l|u_l\rangle \,. \tag{1.5.9}$$

L'application de l'opérateur A au vecteur $|u_l\rangle$ reproduit ce vecteur au coefficient a_l près. On reconnaît ici la définition mathématique d'un *vecteur propre* de l'opérateur A et de la *valeur propre* correspondante. Il y a donc confluence des concepts physique et mathématique, ce qui explique aussi notre choix antérieur de terminologie dans l'approche heuristique (voir *Rudiments*, chapitre 3). Ainsi les valeurs propres, au sens physique (c'est-à-dire caractéristiques), de la grandeur $\mathcal{A}$ sont-elles les valeurs propres, au sens mathématique, de l'opérateur A. Et les états propres, au sens physique, de la grandeur $\mathcal{A}$, sont représentés par les vecteurs propres, au sens mathématique, de l'opérateur A.

B Opérateurs et grandeurs physiques

Inversement, tout opérateur hermitique A est apte à représenter une grandeur physique. Rappelons, en effet, que tout opérateur hermitique possède des valeurs propres réelles. Soit un vecteur propre u (supposé normé) de A et a la valeur propre correspondante :

$$Au = au \,. \tag{1.5.10}$$

En prenant le produit scalaire de chaque membre avec u lui-même, il vient

$$a = (u, Au) = (A^\dagger u, u) = (Au, u) = \overline{a} \,, \tag{1.5.11}$$

où l'on a exploité l'hermiticité de A. De plus, deux vecteurs propres correspondant à des valeurs propres distinctes sont orthogonaux. Prenant le produit scalaire de (1.5.10) avec un autre vecteur propre u' de valeur propre a', il vient

$$a(u', u) = (u', Au) = (Au', u) = a'(u', u) \,, \tag{1.5.12}$$

et donc

$$(u', u) = 0 \,, \quad \text{si } a' \neq a \,. \tag{1.5.13}$$

On peut alors montrer que A possède un ensemble complet de tels vecteurs orthogonaux, appelé base propre de l'opérateur A. Il peut arriver, bien entendu, qu'à une même valeur propre de A correspondent plusieurs vecteurs propres. Il est facile de voir que toute combinaison linéaire de ces vecteurs propres est encore vecteur propre de A avec la même valeur propre. Autrement dit, à chaque valeur propre a correspond un *sous-espace propre* h_a, de dimension k_a. On dit que la valeur propre a est "dégénérée", et que k_a est son "degré de dégénérescence". Si l'on choisit dans chaque sous-espace propre h_a, une sous-base orthonormée, on construit par la réunion de ces sous-bases une base (complète) orthonormée de vecteurs propres de A.

À tout opérateur hermitique se trouve associée une grandeur physique (que celle-ci soit intéressante ou utile est une autre question ; peu d'opérateurs interviennent dans la pratique). En effet, la connaissance de l'opérateur conduit à celle de ses vecteurs et valeurs propres donc aux caractéristiques d'une grandeur physique. On peut dire que l'opérateur *décrit* la grandeur. En résumé :

Une grandeur physique d'un système quantique est représentée par un opérateur hermitique dans l'espace de Hilbert des états du système. Les valeurs numériques possibles de la grandeur sont les valeurs propres de l'opérateur. Les états propres de la grandeur sont décrits par les vecteurs propres de l'opérateur (qui forment une base de l'espace des états).

Enfin, la valeur moyenne de la grandeur $\mathcal{A}$ lorsque le système est dans l'état u se calcule en prenant l'opérateur A en sandwich (symétrique !) entre le bra et le ket correspondants :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_u = \langle u|A|u\rangle \ . \tag{1.5.14}$$

L'utilisation du crochet $\langle \cdots \rangle$ dans la notation de Dirac, tout comme dans la symbolisation d'une valeur moyenne, n'est évidemment pas accidentelle. À cause de la relation (1.5.14), il arrive très souvent qu'on parle de "valeur moyenne de l'opérateur A" pour désigner un sandwich hilbertien symétrique quelconque tel que $\langle u|A|u\rangle$. Plus généralement d'ailleurs, on assimile la grandeur physique $\mathcal{A}$ à l'opérateur A qui la représente. Nous suivrons dorénavant le plus souvent cet usage (un abus de langage justifié) et n'hésiterons pas à écrire "la grandeur physique A". L'expression (1.5.14) se généralise au calcul des valeurs moyennes de toute fonction $f(\mathcal{A})$:

$$\langle f(\mathcal{A}) \rangle_u = \langle u|f(A)|u\rangle \ , \tag{1.5.15}$$

où $f(A)$ est l'opérateur fonction-f-de-l'opérateur-A, défini sans difficultés lorsque f est une fonction polynomiale ou entière (voir (1.3.21) et (1.3.22)).

On comprend que l'un des problèmes mathématiques les plus courants en théorie quantique consiste en la recherche des valeurs et vecteurs propres de divers opérateurs. Le calcul se fait souvent en choisissant une base particulière dans l'espace des états. L'opérateur étudié prend alors la forme d'une matrice à laquelle s'appliquent les techniques habituelles de "diagonalisation", ainsi dénommées puisque dans la base (à trouver !) des vecteurs propres de l'opérateur, la matrice représentative est diagonale (on parle, par extension, de diagonalisation de l'opérateur pour décrire la recherche de ses valeurs et vecteurs propres indépendamment d'une représentation matricielle particulière). La forme diagonale de la matrice dans la base propre se lit directement en comparant l'expression (1.5.6) et la forme générale (1.4.20). On appelle décomposition spectrale de l'opérateur A son expression sous la forme (1.5.6) qui exhibe ses valeurs propres (son spectre) et ses vecteurs propres. (Voir exercices **1.17** à **1.22**).

C Projecteurs et propositions élémentaires

Les projecteurs orthogonaux de type $\Pi_v = |v\rangle\langle v|$ sont des opérateurs hermitiques. À ce titre, ils peuvent être interprétés comme des grandeurs physiques. Puisqu'ils obéissent à la relation

$$\Pi_v^2 = \Pi_v \ , \tag{1.5.16}$$

leurs valeurs propres λ obéissent à l'équation $\lambda^2 = \lambda$ et valent nécessairement zéro ou un. La valeur propre unité correspond au vecteur propre $|v\rangle$ lui-même, puisqu'évidemment

$$\Pi_v|v\rangle = |v\rangle \ . \tag{1.5.17}$$

La valeur propre nulle est hautement dégénérée : elle correspond à un sous-espace propre qui est le sous-espace orthogonal à $|v\rangle$, noté $h_v^\perp$:

$$\Pi_v|w\rangle = 0\,, \quad \text{ssi } \langle w|v\rangle = 0\,. \tag{1.5.18}$$

La grandeur physique représentée par Π_v décrit alors la propriété "être dans l'état $|v\rangle$". Ses valeurs propres 1 et 0 correspondent respectivement aux réponses "oui" et "non" à la question "le système est-il dans l'état $|v\rangle$?". Généralement, un état du système n'est *pas* vecteur propre de Π_v ; c'est la somme d'un vecteur colinéaire à $|v\rangle$ et d'un vecteur appartenant à $h_v^\perp$. Autrement dit, le système n'est ni dans l'état $|v\rangle$, ni dans un état "non-$|v\rangle$". On voit ici les aspects essentiellement non-classiques de la notion d'état quantique.

On se convaincra mieux encore de la profonde signification des projecteurs en tant que grandeurs physiques si l'on note que la valeur moyenne d'un tel projecteur Π_v dans un état w n'est autre que la probabilité de transition de v vers w, comme le montre très simplement la notation de Dirac :

$$\begin{aligned}\langle \Pi_v \rangle_w &= \langle w|\Pi_v|w\rangle = \langle w|v\rangle\langle v|w\rangle = \big|\langle w|v\rangle\big|^2 \\ &= \mathcal{P}(w \leftarrow v)\,,\end{aligned} \tag{1.5.19}$$

(voir aussi exercice **1.23**).

On appelle parfois "propositions élémentaires" des propriétés dichotomiques admettant deux valeurs de vérité : vrai ou faux, oui ou non, zéro ou un. Il est bien connu — c'est le principe de nombreux jeux de société — que tout énoncé peut être décomposé en un ensemble de telles propositions élémentaires. De même ici, on peut les considérer comme les éléments de base du formalisme. Diverses mathématisations de la théorie quantique ont été proposées qui partent de la notion de proposition élémentaire, et axiomatisent la structure de leur ensemble, en introduisant de façon ou d'autre, le concept non-classique d'incompatibilité (voir section suivante), pour démontrer ensuite l'équivalence avec le formalisme hilbertien.

Notons enfin que la valeur moyenne (1.5.14) d'une grandeur $\mathcal{A}$ dans un état v peut s'exprimer à l'aide du projecteur Π_v sur cet état. En utilisant la relation de complétude, on a :

$$\begin{aligned}\langle \mathcal{A} \rangle_v = \langle v|A|v\rangle &= \sum_n \langle v|A|u_n\rangle\langle u_n|v\rangle = \sum_n \langle u_n|v\rangle\langle v|A|u_n\rangle \\ &= \mathrm{Tr}\,(\Pi_v A) = \mathrm{Tr}\,(A\Pi_v)\,.\end{aligned} \tag{1.5.20}$$

D Opérateur densité

Dans la situation envisagée jusqu'à présent, l'état d'un système quantique est complètement déterminé par la donnée d'un vecteur d'état. Cela ne correspond cependant pas au cas le plus général et nous allons, dans cette sous-section, considérer des situations dans lesquelles la description de l'état d'un système quantique au moyen d'un *unique* vecteur n'est plus possible et requiert l'usage de *plusieurs* vecteurs. C'est, par exemple, le cas lorsque la procédure de préparation est susceptible de produire, de manière aléatoire, différents états du système. Cela peut résulter du caractère imparfait de la procédure utilisée, comme c'est d'ailleurs souvent le cas en pratique. Il existe enfin des situations dans lesquelles

il est même impossible *par principe* d'associer à un système quantique un vecteur d'état défini ; nous en reportons la discussion à la section 9E. On est amené à associer au système considéré, non plus un seul mais plusieurs vecteurs d'état normés à l'unité $\{v_\mu\}$ affectés respectivement de poids statistiques $\{p_\mu\}$. Le poids p_μ caractérise le taux d'occurrence de tel ou tel état v_μ, c'est-à-dire la fréquence statistique avec laquelle "sort" cet état v_μ. Nous parlerons alors de *mélange statistique* par opposition au cas des états considérés jusqu'à présent, appelés états *purs*, pour lesquels une description au moyen d'un unique vecteur était possible. Nous allons montrer comment étendre le formalisme quantique à la description de tels mélanges statistiques.

Considérons donc un mélange statistique M générique dans lequel interviennent les différents vecteurs d'état $\{v_\mu\}$ avec des poids respectifs $\{p_\mu\}$. Notons bien que les états v_μ ne sont nullement supposés orthogonaux. Intéressons-nous à la probabilité de transition $\mathcal{P}(w \leftarrow M)$ vers un état final quelconque w. On doit prendre en compte toutes les transitions des états v_μ du mélange vers l'état w. Il faut donc additionner les diverses probabilités de transition $\mathcal{P}(w \leftarrow v_\mu)$, chacune affectée de son poids statistique p_μ :

$$\mathcal{P}(w \leftarrow M) = \sum_\mu p_\mu \mathcal{P}(w \leftarrow v_\mu)\,, \quad \text{avec } p_\mu \geq 0 \quad \text{et} \quad \sum_\mu p_\mu = 1\,. \tag{1.5.21}$$

En utilisant les projecteurs Π_{v_μ}, voir (1.5.19), on a :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(w \leftarrow M) &= \sum_\mu p_\mu \langle w|\Pi_{v_\mu}|w\rangle \\ &= \langle w|\Big(\sum_\mu p_\mu \Pi_{v_\mu}\Big)|w\rangle\,. \end{aligned} \tag{1.5.22}$$

Cette dernière expression suggère d'associer au mélange M l'opérateur

$$\rho_M := \sum_\mu p_\mu \Pi_{v_\mu}\,, \tag{1.5.23}$$

de sorte que la probabilité $\mathcal{P}(w \leftarrow M)$ prend la forme simple :

$$\mathcal{P}(w \leftarrow M) = \langle w|\rho_M|w\rangle = \mathrm{Tr}\,(\rho_M \Pi_{v_\mu}) \tag{1.5.24}$$

qui généralise l'expression (1.5.19) au cas d'un mélange.

Quant à la valeur moyenne d'une grandeur physique $\mathcal{A}$, elle s'obtient naturellement comme la somme des valeurs moyennes de la grandeur $\mathcal{A}$ dans les différents états v_μ du mélange M, affectées des poids statistiques p_μ :

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{A}\rangle_M &= \sum_\mu p_\mu \langle \mathcal{A}\rangle_{v_\mu} = \sum_\mu p_\mu \mathrm{Tr}\,(\Pi_{v_\mu} A) = \mathrm{Tr}\,\Big(\sum_\mu p_\mu \Pi_{v_\mu} A\Big) \\ &= \mathrm{Tr}\,(\rho_M A)\,, \end{aligned} \tag{1.5.25}$$

qui généralise cette fois l'expression (1.5.20). Les expressions (1.5.24) et (1.5.25) montrent que l'outil adapté à la description d'un mélange statistique n'est plus un vecteur d'état, mais un opérateur, l'opérateur densité, souvent appelé improprement "matrice densité".

Si l'opérateur densité généralise la notion de projecteur à un mélange statistique, réciproquement, dans ce formalisme un état pur est caractérisé par des

poids $\{p_\mu\}$ tous nuls sauf l'un d'entre eux, de valeur unité : le système peut être décrit par un état bien défini. L'opérateur densité du système est alors le projecteur sur cet état, v :

$$\rho_v = \Pi_v \,. \tag{1.5.26}$$

Dans ce dernier cas, il est instructif de décomposer l'état v sur une base normée $\{u_n\}$ de l'espace des états :

$$|v\rangle = \sum_n c_n |u_n\rangle \,. \tag{1.5.27}$$

L'opérateur densité du système peut alors se réécrire

$$\rho_v = \Pi_v = \sum_{m,n} c_m \, \overline{c_n} \, |u_m\rangle\langle u_n| \,, \tag{1.5.28}$$

ou encore :

$$\rho_v = \sum_n |c_n|^2 \, |u_n\rangle\langle u_n| + \sum_{m\neq n} c_m \, \overline{c_n} \, |u_m\rangle\langle u_n| \,. \tag{1.5.29}$$

Comme l'état v est normé, on a $\sum_n |c_n|^2 = 1$ et le premier terme de l'expression (1.5.29) est identique à l'opérateur densité décrivant un mélange statistique composé d'états $\{u_n\}$ affectés des poids $\{|c_n|^2\}$. Mais ρ_v se distingue d'un tel opérateur par la présence du second terme, qui fait intervenir les quantités croisées $c_m \, \overline{c_n} \, |u_m\rangle\langle u_n|$. Ces quantités traduisent l'existence d'interférences entre les différents états $\{u_n\}$, interférences qui seraient absentes d'un mélange statistique d'états $\{u_n\}$. On retiendra donc que ce sont les termes non-diagonaux de l'opérateur densité dans une certaine base qui distinguent un *mélange* statistique d'états de cette base, d'un état pur qui, lui, est une *superposition* de ces états de base.

Considérons maintenant l'expression dans une base quelconque $\{u_n\}$ de l'opérateur densité le plus général (1.5.23). À partir de la décomposition des états $\{v_\mu\}$ dans cette base, soit

$$|v_\mu\rangle = \sum_n c_{\mu n} \, |u_n\rangle \,, \tag{1.5.30}$$

l'opérateur densité (1.5.23) s'écrit, compte-tenu de (1.5.29) :

$$\begin{aligned} \rho_M &= \sum_\mu p_\mu \rho_{v_\mu} = \sum_\mu p_\mu \Big(\sum_n \big|c_{\mu n}\big|^2 \, |u_n\rangle\langle u_n| + \sum_{m\neq n} c_{\mu m} \, \overline{c_{\mu n}} \, |u_m\rangle\langle u_n| \Big) \\ &= \sum_n d_{nn} \, |u_n\rangle\langle u_n| + \sum_{m\neq n} d_{mn} \, |u_m\rangle\langle u_n| \,, \end{aligned} \tag{1.5.31}$$

où l'on a posé $d_{mn} = \sum_\mu p_\mu c_{\mu m} \overline{c_{\mu n}}$. L'expression (1.5.31) ressemble à celle du cas pur (1.5.29), mais la différence capitale est que les éléments de matrice d_{mn} ne sont pas des produits du type $c_m \overline{c_n}$. Ainsi, l'opérateur densité d'un état pur se distingue de celui d'un mélange statistique par la factorisabilité de ses éléments. Un opérateur densité diagonal ne peut représenter un état pur tel que (1.5.27), que si les coefficients c_n satisfont $c_m \overline{c_n} = 0$, pour tous $m \neq n$; ces coefficients sont donc nuls à l'exception d'un seul, soit $c_\bullet$, et seul le terme diagonal correspondant $d_\bullet = |c_\bullet|^2$ est non-nul (et égal à l'unité) ; sauf dans ce

cas particulier, un opérateur densité diagonal représente un mélange statistique. Un opérateur densité non-diagonal peut a priori représenter soit un mélange statistique, soit un état pur si et seulement si ses éléments se factorisent. Nous verrons plus bas une caractérisation des états purs plus économique.

Établissons maintenant quelques propriétés importantes de l'opérateur densité. De la définition (1.5.23) découlent immédiatement les propriétés suivantes. L'opérateur densité ρ est :
i) hermitique,

$$\rho^\dagger = \sum_\mu p_\mu \Pi_{v_\mu}^\dagger = \sum_\mu p_\mu \Pi_{v_\mu} = \rho \,; \tag{1.5.32}$$

ii) défini positif,

$$\langle w|\rho|w\rangle = \sum_\mu p_\mu \langle w|v_\mu\rangle\langle v_\mu|w\rangle = \sum_\mu p_\mu \big|\langle w|v_\mu\rangle\big|^2 \geq 0 \,, \tag{1.5.33}$$

pour tout état w ;
iii) de trace unité,

$$\mathrm{Tr}\,\rho = \sum_\mu p_\mu \mathrm{Tr}\,\Pi_{v_\mu} = \sum_\mu p_\mu \langle v_\mu|v_\mu\rangle = \sum_\mu p_\mu = 1 \,. \tag{1.5.34}$$

Les propriétés (1.5.32), (1.5.33) et (1.5.34) peuvent être considérées comme définissant l'opérateur densité. Cela permet d'envisager des situations encore plus générales que celles décrites par (1.5.23). On peut, en effet, construire à partir de divers mélanges décrits par leurs opérateurs densités $\{\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_i, \ldots\}$, auxquels on associe de nouveaux poids statistiques $\{q_1, q_2, \ldots, q_i, \ldots\}$, un opérateur

$$\rho := \sum_i q_i \, \rho_i \,. \tag{1.5.35}$$

C'est un opérateur densité puisqu'il vérifie bien les propriétés (1.5.32), (1.5.33) et (1.5.34).

En tant qu'opérateur hermitique, un opérateur densité ρ est diagonalisable, de valeurs propres réelles $\{r_n\}$. Soit $\{u_n\}$ une base orthonormée de vecteurs propres de ρ qui s'écrit alors

$$\rho = \sum_n r_n \Pi_{u_n} \,. \tag{1.5.36}$$

La propriété de positivité de l'opérateur densité implique que les valeurs propres $\{r_n\}$ sont toutes positives ou nulles. La trace d'un opérateur densité étant égale à l'unité, il s'ensuit que

$$r_n \geq 0 \quad \text{et} \quad \sum_n r_n = 1 \,. \tag{1.5.37}$$

Les propriétés (1.5.37) vont nous permettre d'établir deux critères intrinsèques — c'est-à-dire indépendants de toute base — discriminant un état pur d'un mélange statistique à l'aide d'opérations algébriques sur l'opérateur densité. Cela peut s'avérer utile si l'opérateur densité n'est pas directement écrit sous une des formes canoniques (1.5.23) ou (1.5.36) — la discrimination est alors triviale — mais sous une forme quelconque (1.5.31).

Un état pur est caractérisé par le fait que l'opérateur densité associé se réduit à un seul terme et s'identifie au projecteur sur cet état :

$$\rho = \Pi_v \,. \tag{1.5.38}$$

Ainsi, ρ satisfait la propriété caractéristique d'un projecteur :

$$\rho^2 = \rho \,. \tag{1.5.39}$$

Réciproquement, cette égalité est suffisante pour que l'opérateur densité représente un état pur. En effet, si $\rho^2 = \rho$, les valeurs propres de ρ satisfont toutes la même égalité $r_n^2 = r_n$. On a donc $r_n = 0$ ou 1. Mais les valeurs propres $\{r_n\}$ vérifient aussi (1.5.37) ce qui implique qu'une seule d'entre elles est non nulle, et égale à l'unité. La somme (1.5.36) ne comporte donc qu'un terme, comme en (1.5.38) ; on est donc dans le cas d'un état pur.

La seconde caractérisation du cas pur fait intervenir l'opération de trace. On a, pour tout opérateur densité :

$$\mathrm{Tr}\,\rho^2 \leq 1 \,, \tag{1.5.40}$$

l'égalité caractérisant un état pur. En effet, les conditions (1.5.37) impliquent $r_n \leq 1$, soit $r_n^2 \leq r_n$. Par conséquent :

$$\mathrm{Tr}\,\rho^2 = \sum_n \langle u_n|\rho^2|u_n\rangle = \sum_n r_n^2 \leq \sum_n r_n = 1 \,. \tag{1.5.41}$$

La saturation de l'inégalité implique

$$\sum_n r_n = \sum_n r_n^2 \,, \tag{1.5.42}$$

soit encore

$$\sum_n \left(r_n - r_n^2\right) = 0 \,. \tag{1.5.43}$$

Mais comme $r_n^2 \leq r_n$, chaque terme de cette somme doit être nul, soit $r_n^2 = r_n$. D'où $r_n = 0$ ou 1. Cela implique comme ci-dessus qu'un seul des r_n est non nul et égal à l'unité. On est donc bien dans un cas pur.

Les critères précédents montrent qu'il existe une distinction objective entre état pur et mélange statistique : on peut, à l'issue d'une série d'expériences ayant conduit à la construction de l'opérateur densité ρ (voir exercice **1.24**), conclure sans ambiguïté à la nature pure ou non de l'état considéré. Dans le cas pur, il existe un vecteur d'état bien déterminé que l'on peut construire et qui permet d'exprimer de façon unique l'opérateur densité sous la forme (1.5.26). Il est alors naturel de se demander si, dans le cas impur, celui d'un mélange statistique, il existe une semblable détermination : peut-on associer à un opérateur densité, de façon unique, un ensemble d'états et de poids statistiques permettant de l'écrire sous la forme générale (1.5.23) ? La réponse à cette question est négative. Les développements précédents suffisent en effet à montrer qu'un même opérateur densité peut s'écrire de multiples façons comme un mélange statistique d'états (voir aussi exercice **1.25**). Par exemple, l'opérateur densité générique (1.5.23) peut aussi s'écrire en termes d'un mélange de ses états propres sous la forme (1.5.36). Tout au plus peut-on affirmer que dans le cas où

les valeurs propres de l'opérateur densité sont distinctes, il existe une façon unique de l'écrire comme mélange d'états orthogonaux (ses états propres). Mais l'orthogonalité n'est nullement une condition physique nécessaire pour les états définissant un mélange statistique. Au surplus, dès qu'il y a dégénérescence, l'orthogonalité elle-même ne suffit plus à définir un mélange unique (en témoigne le cas extrême d'un opérateur densité ayant toutes ses valeurs propres égales et donc multiple de l'identité, qui s'écrit comme somme des projecteurs sur les vecteurs de n'importe quelle base orthonormée). La notion de "convexité" de l'ensemble des états (purs et mélanges) permet d'éclairer cet état de chose (exercice **1.26**).

6 Compatibilité des grandeurs et commutation des opérateurs

A Compatibilité et commutativité

Nous avons vu que l'une des caractéristiques essentielles des grandeurs physiques quantiques est leur *incompatibilité* (*Rudiments*, chapitre 3). En général, deux grandeurs n'admettent pas les mêmes états propres, et ne prennent pas leurs valeurs propres pour les mêmes états. Elles sont alors dites *incompatibles*. Leurs extensions spectrales ne peuvent être simultanément nulles, ce qu'expriment les inégalités de Heisenberg. Nous allons donner maintenant une transcription formelle des notions d'incompatibilité et de compatibilité, ce qui nous permettra de démontrer rigoureusement les inégalités de type Heisenberg. Considérons donc deux grandeurs $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ *compatibles*. Par hypothèse, elles ont leurs états propres en commun. Dans le formalisme que nous venons de développer, ceci implique que les opérateurs A et B représentant les grandeurs $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ ont les mêmes vecteurs propres. Évidemment, les ensembles de valeurs propres $\{a_n\}$ et $\{b_n\}$ respectives de A et B, eux, sont absolument indépendants. Si $\{u_n\}$ est la base des vecteurs propres communs à A et B, et Π_{u_n} les projecteurs correspondants, leurs décompositions spectrales respectives s'écrivent

$$\begin{cases} A = \sum_n a_n \, \Pi_{u_n} \, , \\ B = \sum_l b_l \, \Pi_{u_l} \, . \end{cases} \tag{1.6.1}$$

On peut donc calculer

$$\begin{aligned} AB &= \Big(\sum_n a_n \Pi_{u_n} \Big) \Big(\sum_l b_l \Pi_{u_l} \Big) \\ &= \sum_{n,l} a_n b_l \Pi_{u_n} \Pi_{u_l} = \sum_{n,l} a_n b_l \delta_{nl} \Pi_{u_n} \\ &= \sum_n a_n b_n \Pi_{u_n} \, , \end{aligned} \tag{1.6.2}$$

où l'on a utilisé la propriété (1.3.30) des projecteurs. Autrement dit, les vecteurs propres de A et B sont aussi vecteurs propres de l'opérateur AB et ses valeurs propres sont données par le produit des valeurs propres de A et B. Ceci est

évident en termes matriciels : dans la base de leurs vecteurs propres communs, les matrices A et B sont diagonales et il en va de même de leur produit ! On calcule de la même façon :

$$BA = \sum_n a_n b_n \Pi_{u_n} \,, \tag{1.6.3}$$

et on en déduit immédiatement que si $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ sont compatibles alors :

$$AB = BA \,. \tag{1.6.4}$$

On dit que les deux opérateurs A et B *commutent*. Montrons que la réciproque est également vraie. Supposons ainsi que A et B commutent. Soit $\{u_n\}$ la base des états propres de A. On a :

$$\begin{aligned} A(Bu_n) &= B\,(Au_n) \\ &= B\,(a_n u_n) \\ &= a_n (Bu_n) \,. \end{aligned} \tag{1.6.5}$$

Le vecteur Bu_n est vecteur propre de A, comme u_n, et avec la même valeur propre a_n. Si les valeurs propres sont toutes différentes (non-dégénérées), les sous-espaces propres sont de dimension 1 et Bu_n est nécessairement colinéaire à u_n :

$$Bu_n = b_n u_n \,. \tag{1.6.6}$$

Autrement dit, u_n est aussi vecteur propre de B. Pour que deux opérateurs aient même ensemble de vecteurs propres, il est donc nécessaire et suffisant qu'ils commutent. Cette conclusion se généralise au cas où les valeurs propres de l'un ou l'autre opérateur ne sont pas toutes distinctes (lorsqu'il y a dégénérescence), comme on le verra ci-dessous.

Les propriétés de commutation vont donc jouer un rôle essentiel en théorie quantique. On définit ainsi le *commutateur* de deux opérateurs

$$[A, B] := AB - BA \,. \tag{1.6.7}$$

Nous avons donc montré que :

> Deux grandeurs physiques $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ sont *compatibles* si, et seulement si les opérateurs A et B qui les représentent *commutent* :
>
> $$[A, B] = 0 \,.$$

B Dégénérescence, ensembles complets de grandeurs compatibles

Envisageons le cas où la valeur propre a_n est *dégénérée* d'ordre k_n. Il y a alors tout un *sous-espace propre* h_n de dimension k_n correspondant à cette valeur propre. Le choix des vecteurs de base appartenant à ce sous-espace est arbitraire. Si B commute avec A, et si u_n appartient au sous-espace propre de la valeur propre a_n l'équation (1.6.5), toujours valable, montre que Bu_n appartient aussi au sous-espace h_n en question mais n'est plus nécessairement colinéaire à u_n. Il suffit cependant de résoudre le problème aux valeurs propres de B dans

ce sous-espace pour trouver une base de vecteurs propres communs. Naturellement, il se peut que, dans ce sous-espace, une valeur propre de B, à son tour, soit dégénérée et que la base propre commune à A et B ne soit pas encore définie de façon unique. On appellera "ensemble *complet* d'opérateurs qui commutent" (ou par abus de langage, ensemble complet de grandeurs compatibles) un ensemble d'opérateurs $\{A, B, C, \ldots\}$ commutant deux à deux et spécifiant de façon unique une base de vecteurs propres communs. Ainsi, chaque vecteur de cette base est vecteur propre de $\{A, B, C, \ldots\}$ avec des valeurs propres $\{a, b, c, \ldots\}$ et deux vecteurs propres diffèrent par l'une au moins de ces valeurs propres. En d'autres termes, lesdites valeurs propres fournissent un étiquetage exhaustif de chacun des vecteurs de la base considérée. En théorie quantique, on est souvent amené à diagonaliser l'opérateur correspondant à telle ou telle grandeur physique (au premier chef l'énergie). Cette opération, ardue dans la plupart des cas, est facilitée par la considération d'opérateurs plus simples que le premier et commutant avec lui ; de tels opérateurs sont en général associés aux symétries du système. La diagonalisation de ces opérateurs permet alors de définir une base dans laquelle la diagonalisation de l'opérateur étudié est plus aisée (exercice **1.27**). D'où, l'importance des systèmes complets de grandeurs compatibles, et donc de l'étude des commutateurs des opérateurs les représentant.

C Propriété des commutateurs

Indiquons ici quelques propriétés des commutateurs, découlant de leur définition (voir aussi exercice **1.28**). Tout d'abord, le commutateur est une fonction bilinéaire :

$$\begin{cases} [\lambda_1 A_1 + \lambda_2 A_2, B] = \lambda_1 [A_1, B] + \lambda_2 [A_2, B] \,, \\ [A, \mu_1 B_1 + \mu_2 B_2] = \mu_1 [A, B_1] + \mu_2 [A, B_2] \,, \end{cases} \tag{1.6.8}$$

et antisymétrique :

$$[A, B] = -[B, A] \,. \tag{1.6.9}$$

Calculons ensuite l'adjoint d'un commutateur :

$$\begin{aligned} [A, B]^\dagger &= (AB - BA)^\dagger \\ &= B^\dagger A^\dagger - A^\dagger B^\dagger \,, \end{aligned} \tag{1.6.10}$$

soit encore

$$[A, B]^\dagger = [B^\dagger, A^\dagger] \,. \tag{1.6.11}$$

Si A et B sont hermitiques, $A^\dagger = A$ et $B^\dagger = B$, on a

$$\begin{aligned} [A, B]^\dagger = \quad & [B, A] \\ = & -[A, B] \,. \end{aligned} \tag{1.6.12}$$

On dit qu'un opérateur opposé à son adjoint est anti-hermitique. Les opérateurs anti-hermitiques sont aux hermitiques ce que les nombres imaginaires purs sont aux réels. On voit alors que l'opérateur défini par $C = -i[A, B]$ est hermitique et l'on peut écrire :

$$[A, B] = iC \,, \tag{1.6.13}$$

où C est un opérateur hermitique comme A et B. Il se qualifiera donc éventuellement pour représenter une grandeur physique $\mathcal{C}$, comme A et B représentent $\mathcal{A}$

et $\mathcal{B}$. L'algèbre des *relations de commutation* entre grandeurs physiques joue un rôle fondamental en théorie quantique. Ces relations prennent la forme générique (1.6.13).

Notons une relation souvent utile :

$$[A, B_1B_2] = [A, B_1]B_2 + B_1[A, B_2]\,, \tag{1.6.14}$$

qui se vérifie aisément. Et similairement :

$$[A_1A_2, B] = A_1[A_2, B] + [A_1, B]A_2\,. \tag{1.6.15}$$

Facile à retenir : le commutateur d'un opérateur avec un produit de deux autres, s'obtient en ajoutant les deux termes obtenus en "faisant sortir" du commutateur tour à tour chacun des termes du produit de *son* côté.

Enfin, la notion de commutation joue un rôle important dans le maniement des fonctions d'opérateurs, en particulier des exponentielles. On prendra garde qu'en général :

$$\exp(S)\exp(T) \neq \exp(S+T)\,, \tag{1.6.16}$$

comme le montre le développement en série de chaque membre dès le deuxième ordre :

$$\begin{aligned}\exp(S)\exp(T) &= \big(I + S + \tfrac{1}{2}S^2 + \cdots\big)\big(I + T + \tfrac{1}{2}T^2 + \cdots\big)\\ &= I + S + T + \tfrac{1}{2}S^2 + ST + \tfrac{1}{2}T^2 + \cdots\,,\end{aligned} \tag{1.6.17}$$

alors que :

$$\begin{aligned}\exp(S+T) &= I + S + T + \tfrac{1}{2}(S+T)^2 + \cdots\\ &= I + S + T + \tfrac{1}{2}S^2 + \tfrac{1}{2}ST + \tfrac{1}{2}TS + \tfrac{1}{2}T^2 + \cdots\,.\end{aligned} \tag{1.6.18}$$

On peut par contre affirmer que

$$\exp(S)\exp(T) = \exp(S+T)\,, \quad \text{si } [S,T] = 0 \tag{1.6.19}$$

(attention ! la réciproque est fausse ; voir exercices **1.30** et **1.31**). En particulier, on a toujours

$$\exp(S)\exp(-S) = I\,. \tag{1.6.20}$$

Terminons par une formule d'un grand intérêt pratique, comme on le verra plus loin :

$$\begin{aligned}\exp(S)\; T\exp(-S) =& T + [S,T] + \tfrac{1}{2}[S,[S,T]] + \cdots\\ &+ \cdots + \tfrac{1}{n!}\underbrace{[S,[S,\ldots S}_{n\text{ fois}},[S,\underbrace{T]\ldots]}_{n}] + \cdots\end{aligned} \tag{1.6.21}$$

(voir exercice **1.30** pour la démonstration).

D Ensemble irréductible d'opérateurs

L'espace de Hilbert est un cadre formel général, aussi il importe de déterminer la structure de l'espace de Hilbert spécifique d'un système quantique donné. Puisque ce sont ses grandeurs physiques qui, généralement, font la spécificité

d'un système physique, il est naturel de songer à caractériser l'espace des états $\mathcal{H}$ d'un système quantique par les opérateurs qui agissent dans cet espace. Dès lors se posent deux questions :
i) est-il nécessaire de connaître l'infinité d'opérateurs agissant dans l'espace $\mathcal{H}$?
ii) comment spécifier un opérateur agissant dans $\mathcal{H}$?

Un nombre fini d'opérateurs devrait a priori suffire, comme pour un système classique qu'un certain nombre de grandeurs physiques indépendantes suffisent à la description (pour un système de points matériels, par exemple, leurs positions et quantités de mouvement). En ce qui nous concerne ici, reste donc pratiquement à savoir quels opérateurs se donner, et si possible en nombre minimum. Cette idée, encore vague, d'opérateurs "indépendants" va se préciser plus bas dans la notion d'"ensemble irréductible d'opérateurs" et dans sa propriété caractéristique énoncée par le "lemme de Schur".

Les procédés les plus immédiats de spécification d'un opérateur par son action sur chacun des vecteurs d'une base de $\mathcal{H}$, ou par son développement spectral (1.5.6) sont en fait surabondants ici où ce sont plutôt les relations entre opérateurs qui importent. Les expressions des commutateurs des opérateurs de l'ensemble irréductible suffisent pour achever la détermination de la structure de l'espace de Hilbert du système. En résumé, pour les besoins de l'analyse, un système quantique, c'est : un ensemble irréductible d'opérateurs, et les commutateurs de ces opérateurs.

Commençons par quelques définitions. Un ensemble $\mathcal{E}$ d'opérateurs agissant dans l'espace de Hilbert $\mathcal{H}$ est dit "auto-adjoint" si l'appartenance d'un opérateur A à l'ensemble implique l'appartenance de son adjoint $A^\dagger$. L'ensemble est dit "irréductible" s'il n'existe pas de sous-espace de $\mathcal{H}$ (autre que $\mathcal{H}$ lui-même, bien sûr) qui soit invariant sous l'action de *tous* les opérateurs de l'ensemble. A contrario, s'il existe un sous-espace $h \subset \mathcal{H}$ tel que pour tout vecteur $v \in h$ et tout opérateur $A \in \mathcal{E}$ on ait $Av \in h$, alors l'ensemble $\mathcal{E}$ est dit "réductible". Considérons maintenant un ensemble d'opérateurs auto-adjoints, $\mathcal{E}$, et l'ensemble $\mathcal{F}$ des opérateurs qui commutent avec *tous* les opérateurs de $\mathcal{E}$. Un opérateur $B \in \mathcal{F}$ commute donc aussi bien avec un opérateur $A \in \mathcal{E}$ qu'avec son adjoint $A^\dagger$. Or $[B, A] = [B, A^\dagger] = 0$ implique, d'après (1.5.6), $[B^\dagger, A^\dagger] = [B^\dagger, A] = 0$, donc $B^\dagger \in \mathcal{F}$, ensemble qui se trouve par la même lui aussi auto-adjoint. Enfin, B peut s'écrire comme une combinaison linéaire des deux opérateurs $B + B^\dagger$ et $i(B - B^\dagger)$, auto-adjoints, qui eux-aussi commutent avec A et $A^\dagger$ et appartiennent donc à $\mathcal{F}$. Il suffit ainsi de considérer les opérateurs auto-adjoints de $\mathcal{F}$.

Considérons à présent un opérateur de $\mathcal{F}$, soit B, *hermitique*, et une base de $\mathcal{H}$ constituée par les vecteurs propres $\{u_n\}$ de B. Autrement dit :

$$B|u_n\rangle = b_n|u_n\rangle \,, \tag{1.6.22}$$

et

$$\langle u_n|B = \langle u_n|b_n \,. \tag{1.6.23}$$

Soit h_n le sous-espace propre de B correspondant à la valeur propre b_n (si cette valeur propre est non dégénérée, h_n est tout simplement de dimension unité), et $h_n^\perp$ le sous-espace complémentaire, orthogonal à h_n. Prenons un opérateur A quelconque de $\mathcal{E}$ et calculons l'élément de matrice du commutateur $[A, B] = 0$ entre deux états de la base, $u_n \in h_n$ et $u_l \in h_n^\perp$. Il vient

$$\langle u_n|(AB - BA)|u_l\rangle = 0 \,, \tag{1.6.24}$$

d'où, grâce à (1.6.22) et (1.6.23) :

$$(b_l - b_n)\langle u_n|A|u_l\rangle = 0\,. \tag{1.6.25}$$

Le vecteur u_l n'étant pas dans h_n, on a nécessairement $b_l \neq b_n$ et donc $\langle u_n|A|u_l\rangle = 0$. L'action de A sur tout $u_l \in h_n^\perp$ résulte ainsi en un vecteur Au_l orthogonal à tout $u_n \in h_n$. Il s'ensuit que $Au_l \in h_n^\perp$ et donc que $h_n^\perp$ est un sous-espace invariant de $\mathcal{H}$.

Qu'en est-il alors si l'ensemble $\mathcal{E}$ est non seulement auto-adjoint mais irréductible ? L'espace de Hilbert n'admettant pas, par définition, de sous-espace invariant par rapport aux opérateurs de $\mathcal{E}$, on ne peut avoir $b_l \neq b_n$. Autrement dit, $b_l = b_n$ pour tous l et n, et l'opérateur B, hermitique, n'ayant qu'une seule valeur propre, disons b, est de la forme $B = bI$. Conclusion : tout opérateur qui commute avec tous les opérateurs d'un ensemble irréductible auto-adjoint est un multiple de l'identité. Un tel opérateur est trivial et ne saurait représenter une grandeur physique autre que constante.

Inversement, si l'ensemble $\mathcal{E}$ auto-adjoint est réductible, le sous-espace invariant $h_n^\perp$ est non-vide. De plus, puisque tout opérateur $A \in \mathcal{E}$ commute avec l'opérateur B, on a, pour un vecteur $v \in h_n$:

$$\begin{aligned} BA|v\rangle &= AB|v\rangle \\ &= b_n A|v\rangle\,. \end{aligned} \tag{1.6.26}$$

Ainsi, Av est vecteur propre de B correspondant à la valeur propre b_n, et il appartient aussi au sous-espace h_n qui se trouve donc lui aussi invariant par rapport aux opérateurs de $\mathcal{E}$. Donnons nous alors deux nombres réels $c_1 \neq c_2$, et définissons un opérateur C par son action sur les vecteurs de $\mathcal{H} = h_n \cup h_n^\perp$:

$$\begin{aligned} C|v\rangle &:= c_1|v\rangle\,, \quad \text{pour tout } |v\rangle \in h_n, \\ C|w\rangle &:= c_2|w\rangle\,, \quad \text{pour tout } |w\rangle \in h_n^\perp. \end{aligned} \tag{1.6.27}$$

Notons que cet opérateur n'est pas un multiple de l'identité. On a alors, pour tout opérateur $A \in \mathcal{E}$:

$$\begin{aligned} \langle v|(AC - CA)|v\rangle &= (c_1 - c_1)\langle v|A|v\rangle = 0\,, \\ \langle w|(AC - CA)|w\rangle &= (c_2 - c_2)\langle w|A|w\rangle = 0\,, \end{aligned} \tag{1.6.28}$$

et enfin

$$\langle v|(AC - CA)|w\rangle = (c_2 - c_1)\langle v|A|w\rangle = 0\,, \tag{1.6.29}$$

pour cause d'orthogonalité de $Aw \in h_n^\perp$ avec $v \in h_n$. On a donc $[A, C] = 0$. (Notons que les deux équations (1.6.28) suffisaient, compte tenu de l'exercice **1.15a**, pour parvenir à ce résultat.) En conclusion, dans le cas d'un ensemble d'opérateurs, auto-adjoint réductible, non avons construit un opérateur non trivial (non proportionnel à l'identité) qui néanmoins commute avec tout les opérateurs de l'ensemble. En autres termes, si tout opérateur commutant avec tous les opérateurs de l'ensemble n'est qu'un multiple de l'identité, alors l'ensemble n'est pas réductible.

Nous avons ainsi démontré le lemme de Schur :

> Un ensemble auto-adjoint d'opérateurs est irréductible si, et seulement si, tout opérateur qui commute avec tous les opérateurs de l'ensemble est un multiple de l'identité.

Examinons, à titre d'exemple élémentaire et transposé en langage physique, le cas d'un système quantique caractérisé par deux grandeurs physiques représentées par les opérateurs hermitiques A_1 et A_2 agissant dans l'espace des états $\mathcal{H}$ et obéissant à la relation $[A_1, A_2] = iI$ dont on verra l'importance, au chapitre 4, section 2B en particulier. On peut évidemment envisager, agissant dans cet espace, une infinité d'autres grandeurs physiques B de ce système. Qu'en est-il des grandeurs B compatibles avec A_1 et A_2 ? La nullité du commutateur $[B, A_1]$ implique que B ne peut dépendre de A_2, et de même B ne peut dépendre de A_1 puisque $[B, A_2] = 0$. Ainsi, B est une constante, ou plus exactement un multiple de l'identité dans $\mathcal{H}$. Il n'y a guère à attendre de ce genre de gandeur, et les seules grandeurs physiques non triviales de notre système seront donc représentées par des opérateurs A ne commutant pas avec au moins l'un des deux opérateurs de l'ensemble $\{A_1, A_2\}$. Toute grandeur physique du système sera donc une fonction des grandeurs A_1 et A_2. Autrement dit, A_1 et A_2 suffisent à exprimer toutes les grandeurs physiques du système.

Le même résultat peut être exprimé autrement : puisqu'un opérateur B commutant avec les opérateurs A_1 et A_2 est un multiple de l'identité, le lemme de Schur nous garantit que l'ensemble $\{A_1, A_2\}$ est irréductible, et donc que l'espace des états $\mathcal{H}$ n'admet pas de sous-espace invariant sous l'action de A_1 et A_2. Ces opérateurs suffisent donc, par leur action, à explorer *tout* l'espace des états — il n'y a pas de domaine réservé, hors d'atteinte. A contrario, il n'existe pas, dans $\mathcal{H}$, d'état dont l'accès exigerait d'autre grandeur physique que A_1 et A_2. Plus généralement, l'espace de Hilbert réalisé par l'action des opérateurs d'un ensemble irréductible fournit un espace des états clos, cohérent, pour la description d'un système quantique spécifique dont toutes les grandeurs physiques s'expriment en termes des opérateurs de l'ensemble.

7 Incompatibilité et inégalités de Heisenberg

On peut définir la *dispersion* $\Delta_v \mathcal{A}$ d'une grandeur physique $\mathcal{A}$, dans un certain état, à l'aide de la notion probabiliste d'écart quadratique moyen, soit

$$(\Delta_v \mathcal{A})^2 = \langle \mathcal{A}^2 \rangle_v - \langle \mathcal{A} \rangle_v^2 \,. \tag{1.7.1}$$

Cette dispersion $\Delta_v \mathcal{A}$ est nulle si et seulement si $\mathcal{A}$ prend une valeur bien déterminée, autrement dit, l'une de ses valeurs propres (avec une probabilité égale à 1). L'état v est alors l'état propre correspondant u_a. À l'aide de la formule générale (1.5.15), cette dispersion se calcule explicitement au moyen de l'opérateur A et du vecteur d'état v ; soit :

$$(\Delta_v \mathcal{A})^2 = \langle v|A^2|v\rangle - \langle v|A|v\rangle^2 \,. \tag{1.7.2}$$

Il est commode de définir un opérateur "recentré" sur sa valeur moyenne (dans l'état v) suivant

$$A_0 \coloneqq A - \langle v|A|v\rangle I \,, \tag{1.7.3}$$

qui obéit évidemment à

$$\langle v|A_0|v\rangle = 0 \,. \tag{1.7.4}$$

La dispersion $\Delta_v \mathcal{A}$ s'écrit encore

$$(\Delta_v \mathcal{A})^2 = \langle v|A_0^2|v\rangle \,. \tag{1.7.5}$$

On voit sans peine que la dispersion $\Delta_v \mathcal{A}$ est nulle si et seulement si v est état propre de A :

$$\Delta_v \mathcal{A} = 0 \,, \quad \text{ssi } A|v\rangle = a|v\rangle \,. \tag{1.7.6}$$

Soient maintenant deux grandeurs incompatibles, A et B (nous cesserons désormais de distinguer l'opérateur A de la propriété $\mathcal{A}$ dans la notation), caractérisées par leur relation de commutation :

$$[A, B] = iC \,. \tag{1.7.7}$$

L'opérateur identité I commutant évidemment avec n'importe quel opérateur, les opérateurs centrés A_0 et B_0 obéissent à la même relation de commutation :

$$[A_0, B_0] = iC \,. \tag{1.7.8}$$

Considérons alors l'action de l'opérateur $A_0 + i\lambda B_0$, avec $\lambda \in \mathbb{R}$, sur le vecteur v :

$$|w_\lambda\rangle := (A_0 + i\lambda B_0)|v\rangle \,. \tag{1.7.9}$$

À cause de l'hermiticité de A et B, le bra correspondant $\langle w_\lambda|$ s'écrit :

$$\langle w_\lambda| = \langle v|(A_0 - i\lambda B_0) \,. \tag{1.7.10}$$

La norme de ce vecteur w_λ est nécessairement positive :

$$\begin{aligned} 0 \leq \|w_\lambda\|^2 &= \langle v|(A_0 - i\lambda B_0)(A_0 + i\lambda B_0)|v\rangle \\ &= \langle v|A_0^2|v\rangle + i\lambda\langle v|(A_0 B_0 - B_0 A_0)|v\rangle + \lambda^2 \langle v|B_0^2|v\rangle \,. \end{aligned} \tag{1.7.11}$$

On reconnaît dans les termes de degré 0 et 2 en λ les dispersions de A et B, et dans le terme de degré 1 la valeur moyenne du commutateur (1.7.8). On a donc en définitive l'inégalité :

$$0 \leq (\Delta_v A)^2 - \lambda \langle C\rangle_v + \lambda^2 (\Delta_v B)^2 \,, \tag{1.7.12}$$

qui doit être satisfaite pour toutes les valeurs de λ. Le trinôme du second degré ne doit donc pas posséder de racines réelles et son discriminant doit être négatif :

$$\big(\langle C\rangle_v\big)^2 - 4(\Delta_v A)^2 (\Delta_v B)^2 \leq 0 \,. \tag{1.7.13}$$

On aboutit finalement à l'inégalité :

$$\Delta_v A \; \Delta_v B \geq \tfrac{1}{2} \big|\langle C\rangle_v\big| \,, \tag{1.7.14}$$

montrant l'impossibilité d'annuler simultanément les dispersions de deux grandeurs incompatibles, et exprimant une corrélation minimale entre ces dispersions en terme du commutateur de leurs opérateurs. C'est là la forme générale des *inégalités de Heisenberg*, désormais rigorisées (voir exercice **1.34** pour une généralisation).

Nous verrons plus bas comment elles s'appliquent dans divers cas particuliers (c'est-à-dire pour divers choix des opérateurs A et B), et retrouverons ainsi des résultats déjà obtenus de façon heuristique, aussi bien pour la position et la quantité de mouvement que pour le moment angulaire (voir *Rudiments*, chapitre 3).

8 Symétries et opérateurs unitaires. Le théorème de Wigner

A Symétries

Considérons le comportement d'un système quantique sous une certaine transformation g, par exemple une translation, une réflexion, ou encore une rotation. Nous adopterons ici le point de vue dit *passif* dans lequel la transformation s'applique au référentiel utilisé pour décrire le système. Le système reste inchangé, mais sa description est modifiée (par exemple, les coordonnées de position varient si le système d'axes est translaté)[2]. Il peut arriver que l'expression des lois physiques appliquées au système, elle, soit invariante lors de cette modification. On dit alors que la transformation g considérée est une *invariance*, ou une *symétrie* du système. La transformation g affecte la description des états du système : à tout vecteur d'état v décrivant le système dans l'ancien référentiel, elle fait correspondre un nouveau vecteur d'état $T_g v$, décrivant le même système par rapport au nouveau référentiel, obtenu par la transformation g. Une transition doit avoir la même probabilité qu'on la calcule dans l'un ou l'autre référentiel, donc entre l'état initial v et l'état final w d'une part ou entre l'état initial $T_g v$ et l'état final $T_g w$ d'autre part. Les probabilités de transition avant et après la transformation g sont données respectivement par

$$\mathcal{P} = \big|(w, v)\big|^2 \,, \tag{1.8.1}$$

et

$$\mathcal{P}' = \big|(T_g w, T_g v)\big|^2 \,. \tag{1.8.2}$$

Affirmer le caractère de symétrie de la transformation g est donc assurer que

$$\mathcal{P}' = \mathcal{P} \,, \tag{1.8.3}$$

soit encore :

$$\big|(T_g w, T_g v)\big| = \big|(w, v)\big| \,. \tag{1.8.4}$$

cette relation valant évidemment pour tous les couples w, v de vecteurs de l'espace des états. Ainsi, *à une symétrie du système correspond une application de l'espace de Hilbert de ses états dans lui-même qui préserve le module des produits scalaires* — le module seulement, et non la phase ! Si la phase était inchangée également, les produits scalaires seraient invariants et l'application T_g serait, par définition, une opération unitaire. On ne peut a priori rien affirmer de tel, et pas même que cette application est linéaire. Néanmoins, souvenons-nous que la phase d'un vecteur d'état est arbitraire, et que tous les vecteurs de la forme $e^{i\alpha}\, v$, $\alpha \in \mathbb{R}$, représentent le même état physique. Utilisant à la fois cette liberté de choix physique, et les contraintes de structure géométrique qui caractérisent l'espace de Hilbert, on peut démontrer le résultat fondamental qui suit.

[2] Dans le point de vue *actif*, c'est le système qui subit la transformation g, le référentiel restant inchangé. On montre que les deux points de vue sont équivalents lorsqu'ils ont tous deux un sens (cas des translations d'espace, par exemple). Mais le point de vue passif est plus général puisqu'il permet de traiter des transformations matériellement impossibles à effectuer (cas de la réflexion d'espace par exemple).

B Le théorème de Wigner

Toute application T de l'espace de Hilbert dans lui-même qui préserve le module des produits scalaires est physiquement équivalente à une application qui, soit préserve également la phase, soit la renverse. Autrement dit si $|(Tw, Tv)| = |(w, v)|$ alors on peut toujours modifier la phase des vecteurs images dans l'application T et définir une nouvelle application $S : Sv = e^{i\alpha(v)}Tv$ de façon à avoir :

$$\begin{aligned} &\text{soit} \quad (Sw, Sv) = (w, v)\,, && \text{a)} \\ &\text{soit} \quad (Sw, Sv) = (v, w) = \overline{(w, v)}\,. && \text{b)} \end{aligned} \tag{1.8.5}$$

Dans le premier cas, la nouvelle application S est donc réalisée par un opérateur *unitaire* U :

$$v \longrightarrow Uv\,, \quad U^\dagger = U^{-1}\,. \tag{1.8.6}$$

Dans le second cas, on dit que la transformation est réalisée par un opérateur *anti-unitaire*. Ce cas n'a en physique quantique qu'une application, d'ailleurs importante (voir exercice **3.2**), et nous n'en tiendrons pas compte dans la suite, retenant essentiellement du théorème de Wigner le corollaire suivant :

Une symétrie d'un système quantique, c'est-à-dire une transformation g laissant invariantes l'expression des lois physiques qui le régissent, est représentée par un opérateur unitaire $U(g)$ dans l'espace des états :

$$g : v \longrightarrow U(g)\,v\,, \qquad U(g) \text{ unitaire.} \tag{1.8.7}$$

Comme plus haut les opérateurs hermitiques, les opérateurs unitaires acquièrent ainsi un sens physique direct, du moins ceux d'entre eux qui représentent des opérations de symétrie. Or, opérateurs unitaires et opérateurs hermitiques sont intimement associés, comme nous l'avons vu (1.3.24). On peut ainsi passer des symétries d'un système, décrites par des opérateurs unitaires, à ses propriétés physiques, décrites par des opérateurs hermitiques, suivant un procédé systématique dont nous verrons plusieurs cas particuliers dans les chapitres suivants.

Nous allons maintenant conclure cette section en donnant — une fois n'est pas coutume — une démonstration du théorème de Wigner. Son importance physique essentielle justifie cette décision. La démonstration, enfin, mettant l'accent sur le problème du choix des phases des vecteurs d'état, explicite un aspect essentiel du formalisme hilbertien de la théorie quantique.

C Démonstration

a) Soit donc une application de l'espace de Hilbert qui préserve les modules des produits scalaires. À tout vecteur v correspond alors un vecteur Tv, de façon que l'on ait

$$\big|(Tw, Tv)\big| = \big|(w, v)\big|\,, \tag{1.8.8}$$

pour tout couple de vecteurs. Nous allons montrer comment construire une application équivalente S, au sens où le vecteur Sv correspondant à v ne différera de Tv que par sa phase, et donc où (1.8.8) vaudra pour Sw et Sv aussi bien :

$$Sv = e^{i\alpha(v)}\,Tv\,, \tag{1.8.9}$$

et où la correspondance $v \longrightarrow Sv$ sera unitaire, ou anti-unitaire.

b) Soit $\{u_n\}$ une base de $\mathcal{H}$. La famille des vecteurs correspondant à $\{u_n\}$ dans l'application T étudiée forme aussi une base orthonormée. En effet,

$$\big|(Tu_n, Tu_l)\big| = \big|(u_n, u_l)\big| = \delta_{nl} \,. \tag{1.8.10}$$

Donc $(Tu_n, Tu_l) = 0$, si $n \neq l$, et les vecteurs sont deux à deux orthogonaux. Puisque $|(Tu_n, Tu_n)| = 1$, et que $(Tu_n, Tu_n) > 0$ (positivité de la norme dans un espace de Hilbert), on a nécessairement $(Tu_n, Tu_n) = 1$ et les vecteurs $\{Tu_n\}$ sont orthonormés.

c) Soit maintenant la famille de vecteurs v_l définie par

$$v_l := u_1 + u_l \,, \quad l \geq 2 \,, \tag{1.8.11}$$

et $\{Tv_l\}$ la famille correspondante. Puisque

$$\big|(Tu_n, Tv_l)\big| = \big|(u_n, v_l)\big| = \delta_{n1} + \delta_{nl} \,, \quad l \geq 2 \,, \tag{1.8.12}$$

Tv_l n'a de composantes non-nulles que sur les vecteurs de base Tu_1 et Tu_l (comme v_l sur u_1 et u_l). Ces composantes sont de *module* unité, mais leur phase est inconnue. On a donc

$$Tv_l = e^{i\lambda_l}(Tu_1 + e^{i\mu_l} Tu_l) \,. \tag{1.8.13}$$

Modifions alors les images des familles de vecteurs $\{u_n\}$ et $\{v_n\}$ au moyen d'un choix de phases convenable ; remplaçons $\{Tu_n\}$ et $\{Tv_n\}$ par les familles *équivalentes* $\{Su_n\}$ et $\{Sv_n\}$:

$$\begin{cases} Su_1 = Tu_1, \ Su_l = e^{i\mu_l} Tu_l \,, \quad l \geq 2 \,, \\ Sv_l = e^{-i\lambda_l} Tv_l \,. \end{cases} \tag{1.8.14}$$

Avec ces nouveaux vecteurs, on a :

$$Sv_l = Su_1 + Su_l \,, \tag{1.8.15}$$

de sorte que pour la famille $\{v_l\}$, l'application S est linéaire (comparer (1.8.11) et (1.8.15)).

d) Considérons maintenant un vecteur quelconque w de $\mathcal{H}$ et sa décomposition sur la base $\{u_n\}$:

$$w = \sum_n c_n u_n \,. \tag{1.8.16}$$

Son image Tw se décompose sur la base $\{Su_n\}$ (équivalente à la base $\{Tu_n\}$) suivant

$$Tw = \sum_n c'_n Su_n \,, \tag{1.8.17}$$

et l'on a évidemment

$$\big|(Su_n, Tw)\big| = \big|(u_n, w)\big| \,, \quad \text{soit } \big|c'_n\big| = \big|c_n\big| \,. \tag{1.8.18}$$

Il s'agit maintenant de relier les phases des coefficients c_n et c'_n. Pour cela, utilisons la familles $\{v_l\}$ comme "référence". L'égalité

$$\big|(Sv_l, Tw)\big| = \big|(v_l, w)\big| \tag{1.8.19}$$

conduit, d'après (1.8.11) et (1.8.15), à

$$\left|c'_1 + c'_l\right| = \left|c_1 + c_l\right| , \quad \forall l \geq 2 , \tag{1.8.20}$$

soit, en élevant au carré et en développant :

$$\left|c'_1\right|^2 + c'_1\overline{c'_l} + \overline{c'_1}c'_l + \left|c'_l\right|^2 = \left|c_1\right|^2 + c_1\overline{c_l} + \overline{c_1}c_l + \left|c_l\right|^2 . \tag{1.8.21}$$

Mais, d'après (1.8.18) :

$$\left|c'_1\right|^2 = \left|c_1\right|^2 , \quad \text{et } \left|c'_l\right|^2 = \left|c_l\right|^2 . \tag{1.8.22}$$

Il reste donc :

$$c'_1\overline{c'_l} + \overline{c'_1}c'_l = c_1\overline{c_l} + \overline{c_1}c_l . \tag{1.8.23}$$

Explicitons les phases en posant :

$$c_n = e^{i\gamma_n}\left|c_n\right| , \quad c'_n = e^{i\gamma'_n}\left|c'_n\right| . \tag{1.8.24}$$

La relation (1.8.23) devient :

$$\cos(\gamma'_1 - \gamma'_l) = \cos(\gamma_1 - \gamma_l) . \tag{1.8.25}$$

Il y a alors deux possibilités, à savoir, $\gamma'_1 - \gamma'_l = \pm(\gamma_1 - \gamma_l)$. À vrai dire, ce résultat est trivial, puisqu'il signifie simplement que les deux triangles de côtés (c_1, c_l, c_1+c_l) et $(c'_1, c'_l, c'_1+c'_l)$ ayant leurs côtés égaux d'après (1.8.18) et (1.8.20), sont égaux et ont leurs angles correspondants (ici $\widehat{c_1, c'_l}$ et $\widehat{c'_1, c'_l}$) égaux — à leur orientation près.

i) **Premier cas** :

$$\gamma'_1 - \gamma'_l = \gamma_1 - \gamma_l , \tag{1.8.26}$$

soit encore

$$\gamma_l - \gamma'_l = \gamma_1 - \gamma'_1 := \alpha , \tag{1.8.27}$$

et par conséquent

$$\gamma'_l = \gamma_l - \alpha , \quad \forall\ l = 1, 2, \dots , \tag{1.8.28}$$

d'où

$$c'_l = e^{-i\alpha}c_l , \tag{1.8.29}$$

et

$$Tw = e^{-i\alpha(w)}\sum_n c_n S u_n , \tag{1.8.30}$$

(la phase α définie par (1.8.27) dépend bien sûr du vecteur w particulier étudié). Il suffit alors de définir

$$Sw = e^{i\alpha(w)}Tw , \tag{1.8.31}$$

pour avoir :

$$Sw = \sum_n c_n S u_n , \tag{1.8.32}$$

correspondant à (1.8.16). Le vecteur Sw a donc dans la nouvelle base les mêmes composantes que w dans l'ancienne. La correspondance $w \to Sw$ est bien linéaire et unitaire.

ii) **Deuxième cas** :

$$\gamma'_1 - \gamma'_l = -(\gamma_1 - \gamma_l)\,, \tag{1.8.33}$$

soit encore

$$\gamma'_l + \gamma_l = \gamma'_1 + \gamma_1 := \beta\,, \tag{1.8.34}$$

$$\gamma'_l = -\gamma_l + \beta\,, \quad \forall\, l = 1, 2, \dots\,, \tag{1.8.35}$$

d'où

$$c'_l = e^{i\beta}\,\overline{c_l}\,. \tag{1.8.36}$$

Posant alors

$$Sw = e^{-i\beta(w)} Tw\,, \tag{1.8.37}$$

il vient :

$$Sw = \sum_n \overline{c_n}\, Su_n\,. \tag{1.8.38}$$

Les composantes correspondantes sont conjuguées et l'on vérifie immédiatement de façon générale d'après (1.8.38) que :

$$(Sw, Sv) = \overline{(w, v)} \tag{1.8.39}$$

(voir exercices **1.36** et **1.37**).

9 Systèmes composés et produit tensoriel

A Produit tensoriel d'espaces de Hilbert

Soit un système quantique S dont l'espace des états est un espace de Hilbert $\mathcal{H}$ et un second système S' d'espace des états $\mathcal{H}'$. Si S est dans un état $v \in \mathcal{H}$ et S' dans un état $v' \in \mathcal{H}'$, il est naturel de décrire le système composé $S\&S'$ par le couple des états v et v', que l'on note conventionnellement $v \otimes v'$. (Dans cette sous-section nous utilisons la notation mathématique, plus légère que la notation de Dirac.) Pour que l'ensemble de ces couples soit un espace des états pour le système composé, espace que l'on notera $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$, il doit avoir une structure d'espace de Hilbert. Il nous faut donc définir le produit scalaire $(w \otimes w', v \otimes v')$ de deux tels couples, c'est-à-dire les amplitudes de transition du système composé. Le principe de factorisation composée, qui a pour objectif d'assurer la factorisation des probabilités de transition (voir *Rudiments*, chapitre 7, section 1A), fournit l'expression cherchée du produit scalaire dans $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$ à partir des produits scalaires respectifs dans $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}'$:

$$(w \otimes w', v \otimes v') := (w, w')(v, v')\,. \tag{1.9.1}$$

Si $\mathcal{B} = \{u_n\}$ et $\mathcal{B}' = \{u'_l\}$ sont des bases respectives de $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}'$, alors l'ensemble des couples de ces vecteurs de base, soit $\{u_n \otimes u'_l\}$, fournit une base de $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$ notée $\mathcal{B} \otimes \mathcal{B}'$. En effet, les vecteurs v et v' étant écrits dans les bases respectives de $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}'$:

$$\begin{cases} v = \displaystyle\sum_n c_n u_n\,, \\ v' = \displaystyle\sum_l c'_l u'_l\,, \end{cases} \tag{1.9.2}$$

la définition (1.9.1) permet de projeter $v \otimes v'$ sur $u_n \otimes u'_l$:

$$\begin{aligned}(u_n \otimes u'_l, v \otimes v') &= (u_n, v)(u'_l, v') \,, \\ &= c_n c'_l \,, \end{aligned} \tag{1.9.3}$$

d'où encore :

$$v \otimes v' = \sum_{n,l} c_n c'_l \, u_n \otimes u'_l \,. \tag{1.9.4}$$

Mais *attention* : cette construction de $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$ à partir des couples du type $v \otimes v'$ entraîne ipso facto que les vecteurs de $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$ ne sont pas tous, et de loin, de cette forme. En effet, soit un autre couple de vecteurs :

$$\begin{cases} w = \sum_n d_n u_n \,, \\ w' = \sum_l d'_l u'_l \,, \end{cases} \tag{1.9.5}$$

alors :

$$w \otimes w' = \sum_{n,l} d_n d'_l \, u_n \otimes u'_l \,. \tag{1.9.6}$$

Comme il se doit, on peut ajouter, dans $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$, les deux vecteurs $v \otimes v'$ et $w \otimes w'$, à partir de leurs expressions dans la base $\mathcal{B} \otimes \mathcal{B}'$, (1.9.4) et (1.9.6) :

$$v \otimes v' + w \otimes w' = \sum_{n,l} (c_n c'_l + d_n d'_l) \, u_n \otimes u'_l \,. \tag{1.9.7}$$

Il est clair que les coefficients de ce développement ne sont *pas* factorisables,

$$c_n c'_l + d_n d'_l \neq f_n f'_l \,, \tag{1.9.8}$$

et donc que l'on a forcément

$$v \otimes v' + w \otimes w' \neq y \otimes y' \,, \tag{1.9.9}$$

quel que soit le couple $y \otimes y'$ (sauf dans le cas trivial où $w = \lambda v$ et $w' = \lambda' v'$). En d'autres termes, les couples $v \otimes v'$ engendrent l'espace de Hilbert $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$ mais sont loin de l'épuiser. En général, deux vecteurs s et t de $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$ s'écrivent sous la forme

$$\begin{cases} s = \sum_{n,l} C_{nl} \, u_n \otimes u'_l \,, \\ t = \sum_{n,l} D_{nl} \, u_n \otimes u'_l \end{cases} \tag{1.9.10}$$

(avec $C_{nl} \neq c_n c'_l, \; D_{nl} \neq d_n d'_l$), et le produit scalaire se calcule suivant

$$(s, t) = \sum_{n,l} \overline{D_{nl}} \, C_{nl} \,. \tag{1.9.11}$$

L'espace de Hilbert $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$ ainsi défini est appelé "produit tensoriel" de $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}'$. On a bien évidemment (il suffit de compter les éléments d'une base telle que $\mathcal{B} \otimes \mathcal{B}'$) :

$$\dim(\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}') = \dim \mathcal{H} \times \dim \mathcal{H}' \,. \tag{1.9.12}$$

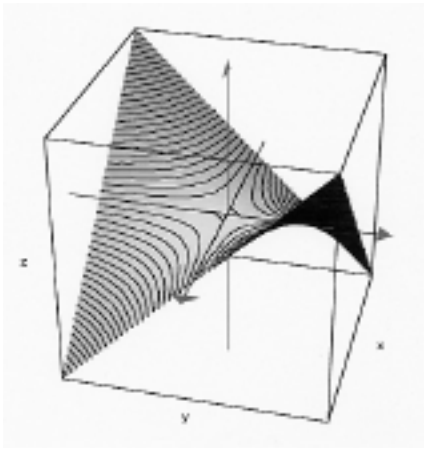


FIG. 1.1 – **Le "squelette" d'un produit tensoriel**
Dans un espace produit $\mathcal{H}_2 \otimes \mathcal{H}_2$, de dimension 4, les vecteurs factorisés forment un cône hyperbolique de dimension 3, dont on voit ici la projection (de dimension 2) dans un hyperplan de dimension 3.

L'espace des états d'un système quantique composé est le produit tensoriel des espaces des états de ses composants.

Cet énoncé devra cependant être précisé (et restreint) dans le cas où les composants sont identiques (voir section suivante).

Dans un produit tensoriel $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$, les vecteurs factorisés, du type $v \otimes v'$ n'occupent en fait qu'une faible partie de l'espace entier. Un argument de comptage le montre immédiatement. En effet, de tels vecteurs sont définis par leurs composantes au nombre de $N := \dim \mathcal{H}$ pour v, et $N' := \dim \mathcal{H}'$ pour v'. Un vecteur $v \otimes v'$ est défini par $N + N'$ paramètres au plus, soit un nombre bien inférieur en général au nombre de paramètres qui définit un vecteur quelconque, à savoir la dimension NN' de l'espace. À la vérité, la situation est encore plus contraignante, car le nombre de paramètres est inférieur à $N + N'$. Considérons d'abord le cas non-trivial le plus simple, c'est-à-dire $N = N' = 2$ (seul cas d'ailleurs pour lequel $N + N' = NN'$). Définissons les vecteurs v et v' par leurs composantes dans une certaine base, soit $v = (c_1, c_2)$ et $v' = (c'_1, c'_2)$. Dans la base tensorielle correspondante, le vecteur $v \otimes v'$ a alors pour composantes $\{ C_{nl} := c_n c'_l \mid n, l = 1, 2 \}$; ces composantes ne sont pas indépendantes, puisqu'elles obéissent à la relation $C_{11}C_{22} = C_{12}C_{21}$, et à celles-là seulement. Les vecteurs factorisés définissent donc une variété à 3 paramètres seulement au sein de l'espace à 4 dimensions — un "cône hyperbolique" (figure **1.1**). De façon générale, pour des valeurs quelconques de N et N', les vecteurs factorisés définissent une variété de dimension $N + N' - 1$ seulement (exercice **1.38**).

On sera particulièrement attentif à ne pas confondre la notion de produit tensoriel de deux espaces de Hilbert, $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$, avec celle de *somme directe* $\mathcal{H} \oplus \mathcal{H}'$. Dans ce dernier cas, on définit une base de $\mathcal{H} \oplus \mathcal{H}'$ par simple accrétion : $\{u_1, u_2, \ldots, u'_1, u'_2, \ldots\}$ de telle façon que $\dim(\mathcal{H} \oplus \mathcal{H}') = \dim \mathcal{H} + \dim \mathcal{H}'$. Ainsi un plan euclidien (espace à 2 dimensions) est-il somme directe de droites (espaces à une dimension) : $\mathbb{R}^2 = \mathbb{R} \oplus \mathbb{R}$. *Tout* vecteur de $\mathcal{H} \oplus \mathcal{H}'$ s'écrit comme somme $v \oplus v'$ de vecteurs de $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}'$ (ses projections respectives v et v' dans $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}'$).

Et, bien entendu, les produits scalaires obéissent à une règle d'addition :

$$(w \oplus w', v \oplus v') = (w, v) + (w', v') \,, \tag{1.9.13}$$

au lieu de la règle de factorisation (1.9.1). Rappelons avec insistance le caractère physique de la règle de factorisation qui nous a conduit à la structure de produit tensoriel.

B Produit tensoriel et opérateurs

Soient A et A' deux opérateurs dans $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}'$ respectivement. On définit tout naturellement un opérateur $A \otimes A'$ dans $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$ par son action sur un vecteur du type $v \otimes v'$ à partir de l'action de chaque opérateur dans son espace de définition :

$$(A \otimes A')(v \otimes v') = (Av) \otimes (A'v') \,. \tag{1.9.14}$$

Cette définition s'appliquant aux vecteurs d'une base $\{u_n \otimes u'_l\}$ définit donc l'action de $A \otimes A'$ sur le vecteur le plus général du type (1.9.10) :

$$(A \otimes A') \sum_{n,l} C_{nl}\, u_n \otimes u'_l = \sum_{n,l} C_{nl}\, Au_n \otimes A'u'_l \,. \tag{1.9.15}$$

L'opérateur $A \otimes A'$ est représenté, dans la base tensorielle en question, par une matrice, que nous notons $\mathsf{A} \otimes \mathsf{A}'$, dont les éléments s'écrivent :

$$\begin{aligned} \big(\mathsf{A} \otimes \mathsf{A}'\big)^{\mathcal{B}\otimes\mathcal{B}'}_{nm,lk} &:= \langle u_n \otimes u'_m | (A \otimes A') | u_l \otimes u'_k \rangle \\ &= \langle u_n | A | u_l \rangle \langle u'_m | A' | u'_k \rangle \\ &= \mathsf{A}^{\mathcal{B}}_{nl}\, \mathsf{A}'^{\mathcal{B}'}_{mk} \,, \end{aligned} \tag{1.9.16}$$

et se factorisent. Parmi les opérateurs du type $A \otimes A'$, signalons ceux, les plus simples, où l'un des opérateurs se réduit à l'identité, soit dans $\mathcal{H}$: opérateurs $I \otimes A'$, soit dans $\mathcal{H}'$: opérateurs $A \otimes I'$. Ces opérateurs étendent à $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$ les opérateurs A ou A' n'agissant que dans $\mathcal{H}$ ou $\mathcal{H}'$. Physiquement, ils caractérisent les propriétés physiques individuelles de l'un ou l'autre des systèmes S et S', lorsqu'il s'agit de les décrire dans le cadre du système composé $S\&S'$. On peut vérifier que la valeur moyenne de $A \otimes I'$ dans un état du type $v \otimes v'$ du système $S\&S'$ est la même que la valeur moyenne de A dans l'état v de S :

$$\begin{aligned} \langle v \otimes v' | (A \otimes I') | v \otimes v' \rangle &= \langle v | A | v \rangle \langle v' | v' \rangle \\ &= \langle v | A | v \rangle \,. \end{aligned} \tag{1.9.17}$$

Bien entendu, un opérateur dans $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$ n'est *pas* en général de la forme $A \otimes A'$. Pour qu'il le soit, il faut (et il suffit) que ses éléments de matrice dans une base $\mathcal{B} \otimes \mathcal{B}'$ se factorisent comme en (1.9.16) — ce qui n'est pas le cas d'ordinaire. Ainsi, nous aurons fréquemment à utiliser des opérateurs qui représentent des grandeurs additives (comme l'énergie, la quantité de mouvement, etc.). Ces grandeurs, pour un système composé $S\&S'$, se présentent comme somme de la grandeur $\mathcal{C}$ de S représentée par un opérateur C dans $\mathcal{H}$ et de la grandeur $\mathcal{C}'$ de S' représentée par un opérateur C' dans $\mathcal{H}'$. Mais pour ajouter ces grandeurs et en faire un opérateur dans $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$, il faut étendre C, défini dans $\mathcal{H}$, à $C \otimes I'$,

défini dans $\mathcal{H}\otimes\mathcal{H}'$, et C' dans $\mathcal{H}'$ à $I\otimes C'$ dans $\mathcal{H}\otimes\mathcal{H}'$. La grandeur $\mathcal{C}+\mathcal{C}'$ de $S\&S'$ est alors représentée par l'opérateur dans $\mathcal{H}\otimes\mathcal{H}'$:

$$\text{“}C+C'\text{”} := C\otimes I' + I\otimes C'\,, \tag{1.9.18}$$

où l'expression $C+C'$, notation abusive mais souvent employée par souci de brièveté, est en fait correctement définie par le second membre. De tels opérateurs ne sont *pas* du type $A\otimes A'$. (Voir exercice **1.39**)

C Quelques exemples

a) Soit $\mathcal{H}=\mathbb{C}^2$ et $\mathcal{H}'=\mathbb{C}^2$. Soient $\mathcal{B}=\{u_1,u_2\}$ et $\mathcal{B}'=\{u'_1,u'_2\}$ des bases de $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}'$. L'espace $\mathcal{H}\otimes\mathcal{H}'$ est de dimension 4. Il est souvent commode d'ordonner la base $\mathcal{B}\otimes\mathcal{B}'=\{t_1,t_2,t_3,t_4\}$ de $\mathcal{H}\otimes\mathcal{H}'$ suivant le schéma :

$$\begin{cases} t_1 = u_1\otimes u'_1\,,\\ t_2 = u_1\otimes u'_2\,,\\ t_3 = u_2\otimes u'_1\,,\\ t_4 = u_2\otimes u'_2\,. \end{cases} \tag{1.9.19}$$

Alors, un vecteur $v\otimes v' = (c_1u_1+c_2u_2)\otimes(c'_1u'_1+c'_2u'_2)$ s'écrira dans la base $\mathcal{B}\otimes\mathcal{B}'$ comme vecteur colonne :

$$\mathsf{v}\otimes\mathsf{v}' = \begin{pmatrix} c_1\begin{pmatrix}c'_1\\c'_2\end{pmatrix}\\ c_2\begin{pmatrix}c'_1\\c'_2\end{pmatrix}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1c'_1\\ c_1c'_2\\ c_2c'_1\\ c_2c'_2\end{pmatrix} \tag{1.9.20}$$

Et un opérateur $A\otimes A'$ sera dans cette base représenté par la matrice :

$$\begin{aligned}\mathsf{A}\otimes\mathsf{A}' &= \begin{pmatrix}\mathsf{A}_{11}\mathsf{A}' & \mathsf{A}_{12}\mathsf{A}'\\ \mathsf{A}_{21}\mathsf{A}' & \mathsf{A}_{22}\mathsf{A}'\end{pmatrix}\\ &= \begin{pmatrix}\mathsf{A}_{11}\mathsf{A}'_{11} & \mathsf{A}_{11}\mathsf{A}'_{12} & \mathsf{A}_{12}\mathsf{A}'_{11} & \mathsf{A}_{12}\mathsf{A}'_{12}\\ \mathsf{A}_{11}\mathsf{A}'_{21} & \mathsf{A}_{11}\mathsf{A}'_{22} & \mathsf{A}_{12}\mathsf{A}'_{21} & \mathsf{A}_{12}\mathsf{A}'_{22}\\ \mathsf{A}_{21}\mathsf{A}'_{11} & \mathsf{A}_{21}\mathsf{A}'_{12} & \mathsf{A}_{22}\mathsf{A}'_{11} & \mathsf{A}_{22}\mathsf{A}'_{12}\\ \mathsf{A}_{21}\mathsf{A}'_{21} & \mathsf{A}_{21}\mathsf{A}'_{22} & \mathsf{A}_{22}\mathsf{A}'_{21} & \mathsf{A}_{22}\mathsf{A}'_{22}\end{pmatrix}\,.\end{aligned} \tag{1.9.21}$$

On a en particulier :

$$\mathsf{A}\otimes\mathsf{I}' = \begin{pmatrix}\mathsf{A}_{11}\mathsf{I}' & \mathsf{A}_{12}\mathsf{I}'\\ \mathsf{A}_{21}\mathsf{I}' & \mathsf{A}_{22}\mathsf{I}'\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\mathsf{A}_{11} & 0 & \mathsf{A}_{12} & 0\\ 0 & \mathsf{A}_{11} & 0 & \mathsf{A}_{12}\\ \mathsf{A}_{21} & 0 & \mathsf{A}_{22} & 0\\ 0 & \mathsf{A}_{21} & 0 & \mathsf{A}_{22}\end{pmatrix}\,, \tag{1.9.22}$$

et

$$\mathsf{I}\otimes\mathsf{A}' = \begin{pmatrix}\mathsf{A}' & 0\\ 0 & \mathsf{A}'\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\mathsf{A}'_{11} & \mathsf{A}'_{12} & 0 & 0\\ \mathsf{A}'_{12} & \mathsf{A}'_{22} & 0 & 0\\ 0 & 0 & \mathsf{A}'_{11} & \mathsf{A}'_{12}\\ 0 & 0 & \mathsf{A}'_{21} & \mathsf{A}'_{22}\end{pmatrix}\,. \tag{1.9.23}$$

Ces expressions se généralisent sans mal au cas d'un produit tensoriel $\mathbb{C}^p\otimes\mathbb{C}^q = \mathbb{C}^{pq}$.

b) Soient $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}'$ deux copies de l'espace $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ des fonctions de carré sommable sur la droite. Les vecteurs de $\mathcal{H}\otimes\mathcal{H}'$ de la forme $v\otimes v'$ sont les fonctions $\psi(x)\,\psi'(x')$ de deux variables qui sont *factorisables* (et de carré sommable). Le vecteur le plus général de $\mathcal{H}\otimes\mathcal{H}'$ est une fonction de x et x' de la forme

$$\phi(x,x') = \sum_{n,l} C_{nl}\,\psi_n(x)\,\psi'_l(x')\,, \tag{1.9.24}$$

où $\{\psi_n\}$ et $\{\psi'_l\}$ sont des bases de $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}'$. On obtient en fait ainsi *toutes* les fonctions à deux variables de carré sommable, qui ne sont évidemment pas factorisables en général. On peut écrire $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})\otimes\mathcal{L}^2(\mathbb{R}) = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^2)$. De même, $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^p)\otimes\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^q) = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^{p+q})$.

Voir aussi exercice **1.40**.

D Implexité

La notion de produit tensoriel induit l'un des aspects les plus originaux de la théorie quantique : l'état d'un système composé n'y définit pas celui de ses composants ! En mécanique classique, l'état d'un système de $\mathcal{N}$ particules est décrit par la donnée des positions et vitesses de chacune. On en déduit immédiatement les positions et vitesses des particules de tout sous-ensemble, donc l'état du sous-système correspondant. En théorie quantique, l'état d'un système composé est décrit par un vecteur de l'espace des états $\mathcal{H}\otimes\mathcal{H}'$ produit tensoriel des espaces des états $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}'$ des deux sous-systèmes composants. Puisque, en général, un tel vecteur $\omega\in\mathcal{H}\otimes\mathcal{H}'$ n'est pas de la forme $v\otimes v'$ avec $v\in\mathcal{H}$, $v'\in\mathcal{H}'$, il n'est pas possible d'associer à l'état du système des états bien définis de ses sous-systèmes. En d'autres termes, deux sous-systèmes (ou plus) d'un système global ne peuvent être considérés séparément l'un de l'autre ; il n'existe tout simplement pas d'états bien définis qui puissent les décrire indépendamment l'un de l'autre. La nécessité de considérer le système dans sa globalité correspond à un couplage profond et intrinsèque des sous-systèmes, caractéristique de leur nature quantique (et indépendamment de toute interaction physique particulière). Cette propriété est parfois dénommée "non-séparabilité", par référence antonymique à la séparabilité classique, ou, plus positivement "intrication" ou "enchevêtrement". Nous préfèrerons un vocable plus abstrait afin d'éviter toute représentation imagée trompeuse, et appellerons "implexité" cette caractéristique essentielle de la quantique[3]. On peut préciser ces idées grâce à un résultat mathématique qui exprime sous une forme particulièrement claire le caractère "implexe" d'un vecteur quelconque dans un espace de Hilbert produit tensoriel de deux autres.

Soient deux espaces de Hilbert $\mathcal{H}$, de dimension N, et $\mathcal{H}'$, de dimension N'. Soit $\mathcal{H}\otimes\mathcal{H}'$ leur produit tensoriel, de dimension NN'.

[3]La notion de repliement, intrication, enchevêtrement, etc. est rendue en grec par le mot *emplexis*, du verbe *plekô* (à l'origine de "pliage"). "Implexité" a de plus l'avantage de sa rime, non sans raisons, avec complexité — et perplexité.

Lemme. Tout vecteur $\omega \in \mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$ détermine deux bases orthonormées $\{ w_k \mid k = 1, \ldots, N \}$ dans $\mathcal{H}$ et $\{ w'_l \mid l = 1, \ldots, N' \}$ dans $\mathcal{H}'$, telles que sa décomposition sur la base tensorielle $\{w_k \otimes w'_l\}$, dite alors "base de Schmidt", soit diagonale :

$$\omega = \sum_{k=1}^{\nu} d_k \, w_k \otimes w'_k \,, \tag{1.9.25}$$

les d_k étant réels positifs et la somme comprenant un nombre de termes non-nuls $\nu \leq \min(N, N')$.

Démonstration. Soient $\{ u_m \mid m = 1, \ldots, N \}$ et $\{ u'_n \mid n = 1, \ldots, N' \}$ deux bases, orthonormées quelconques, de $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}'$ respectivement. Le vecteur $\omega \in \mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$ s'écrit, dans la base tensorielle correspondante :

$$\omega = \sum_{m=1}^{N} \sum_{n=1}^{N'} c_{mn} \, u_m \otimes u'_n \,. \tag{1.9.26}$$

Il s'agit alors de montrer qu'il existe une base $\{w_k \otimes w'_l\}$ dans laquelle la matrice de coefficients c_{mn}, soit C, est "pseudo-diagonale", c'est-à-dire de la forme

$$\begin{array}{c} \overset{(N'\text{colonnes})}{\overbrace{\phantom{\begin{pmatrix} d_1 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 \end{pmatrix}}}} \\ \begin{pmatrix} d_1 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & d_2 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \ldots & d_\nu & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 \end{pmatrix} \end{array} \begin{matrix} \\ \\ \\ \\ (N\text{lignes}) \\ \\ \\ \end{matrix} \tag{1.9.27}$$

où les d_m sont réels positifs.

Considérons la matrice $\mathsf{C}^\dagger\mathsf{C}$. C'est une matrice $N' \times N'$ hermitique positive. Supposons le rang de cette matrice égal à ν. Il existe alors une matrice unitaire U' de dimension $N' \times N'$ telle que $\mathsf{U}'^\dagger \mathsf{C}^\dagger \mathsf{C} \mathsf{U}' = \mathsf{D}$, où D est une matrice $N' \times N'$ diagonale : $\mathsf{D} = \mathrm{Diag}(a_1, a_2, \ldots, a_\nu, 0, \ldots, 0)$, les valeurs propres a_i étant rangées par ordre décroissant ($a_1 \geq a_2 \geq \cdots \geq a_\nu > a_{\nu+1} = \cdots = a_{N'} = 0$).

Notons $\{ w'_i \mid i = 1, \ldots, N' \}$ les vecteurs de $\mathcal{H}'$ dont les composantes sont données par les colonnes de U'. Ils forment un ensemble de vecteurs propres orthonormés de $\mathsf{C}^\dagger\mathsf{C}$, le vecteur w'_i correspondant à la valeur propre a_i. Définissons alors, pour $i = 1, \ldots, \nu$, les vecteurs $w_i \in \mathcal{H}$ par

$$w_i := \frac{1}{\sqrt{a_i}} \, \mathsf{C} w'_i \,. \tag{1.9.28}$$

Ces vecteurs sont orthonormés :

$$\begin{aligned} (w_i, w_j) &= \frac{1}{\sqrt{a_i a_j}} \, (\mathsf{C}w'_i, \mathsf{C}w'_j) \\ &= \frac{1}{\sqrt{a_i a_j}} \, (w'_i, \mathsf{C}^\dagger \mathsf{C} w'_j) = \frac{a_j^2}{a_i a_j} \, (w'_i, w'_j) \\ &= \delta_{ij} \,, \qquad i, j \leq \nu. \end{aligned} \tag{1.9.29}$$

Remarquons maintenant que, pour $i \geq \nu + 1$, la construction (1.9.28) est indéterminée puisque $a_i = 0$ et

$$(\mathsf{C}w'_i, \mathsf{C}w'_i) = (w'_i, \mathsf{C}^\dagger \mathsf{C} w'_i) = \mathsf{D}_{ii} = 0\,, \tag{1.9.30}$$

ce qui entraîne

$$\mathsf{C}w'_i = 0\,, \qquad i \geq \nu + 1. \tag{1.9.31}$$

On peut cependant compléter l'ensemble des ν vecteurs w_i définis en (1.9.28) par $N-\nu$ autres de façon à obtenir une base orthonormée de $\mathcal{H}$. Soit U la matrice unitaire dont les colonnes sont données par les composantes des N vecteurs w_i. Intéressons nous alors à la matrice $\mathsf{U}^\dagger \mathsf{C} \mathsf{U}'$; ses éléments $(w_i, \mathsf{C}w'_j)$ sont donnés par

$$(w_i, \mathsf{C}w'_j) = \begin{cases} \sqrt{a_j}\,(w_i, w_j) = \sqrt{a_i}\,\delta_{ij}\,, & i,j = 1,\ldots,\nu, \\ 0\,, & j > \nu,\ i = 1,\ldots,N, \text{ en vertu de (1.9.31)}, \\ \sqrt{a_j}\,(w_i, w_j) = 0\,, & j \leq \nu \text{ et } i > \nu, \text{ en vertu de (1.9.29)}, \end{cases} \tag{1.9.32}$$

et sont bien de la forme (1.9.27) avec $d_i := \sqrt{a_i}$, pour $i = 1,\ldots,\nu$. Si l'on note $\mathcal{D}$ la matrice "pseudo-diagonale" $N' \times N$ de coefficients non-nuls $\{\, \sqrt{a_i} \mid i = 1,\ldots,\nu \,\}$, on a alors :

$$\mathsf{C} = \mathsf{U}\mathcal{D}\mathsf{U}'^\dagger\,. \tag{1.9.33}$$

Ainsi, nous avons montré que toute matrice, même rectangulaire, peut être pseudo-diagonalisée à l'aide de deux transformations unitaires U et U'.

En pratique, exercice **1.42**, on détermine les matrices U et U' en remarquant que ce sont aussi celles qui diagonalisent les matrices carrées hermitiques $\mathsf{C}\mathsf{C}^\dagger$ (de dimension $N \times N$) et $\mathsf{C}^\dagger\mathsf{C}$ (dimension $N' \times N'$). On a, en effet, d'après (1.9.33) :

$$\begin{aligned} \mathsf{C}\mathsf{C}^\dagger &= \mathsf{U}\mathcal{D}\mathcal{D}^\dagger\mathsf{U}^\dagger\,, \\ \mathsf{C}^\dagger\mathsf{C} &= \mathsf{U}'\mathcal{D}^\dagger\mathcal{D}\mathsf{U}'^\dagger\,, \end{aligned} \tag{1.9.34}$$

où $\mathcal{D}^\dagger\mathcal{D}$ est une matrice $N' \times N'$ diagonale, $\mathcal{D}^\dagger\mathcal{D} = \mathrm{Diag}(d_1, d_2, \ldots, d_\nu, 0, \ldots, 0)$, et $\mathcal{D}\mathcal{D}^\dagger$ une matrice $N \times N$ diagonale, $\mathcal{D}\mathcal{D}^\dagger = \mathrm{Diag}(d_1, d_2, \ldots, d_\nu, 0, \ldots, 0)$, donc avec $\nu \leq \min(N, N')$. Nous verrons dans la section E ce que représentent physiquement $\mathsf{C}\mathsf{C}^\dagger$ et $\mathsf{C}^\dagger\mathsf{C}$.

La conséquence immédiate de (1.9.33) est que l'on peut écrire la décomposition :

$$\omega = \sum_{k=1}^{\nu} d_k\, w_k \otimes w'_k\,, \tag{1.9.35}$$

avec $\nu \leq \min(N, N')$.

L'intérêt de l'expression (1.9.35) est de faire apparaître tout vecteur $\omega \in \mathcal{H}\otimes\mathcal{H}'$ comme une somme diagonale de vecteurs produits tensoriels, généralisant le cas très particulier où ω est lui-même un produit tensoriel de deux vecteurs : $\omega = w \otimes w'$ — nous dirons alors que ω est d'implexité nulle. Les coefficients $\{\, d_k \mid k = 1,\ldots,\nu \,\}$ expriment de façon intrinsèque l'implexité du vecteur ω. Nous les appellerons "coefficients d'implexité". Pour un vecteur d'état normé, on a évidemment :

$$\sum_{k=1}^{\nu} {d_k}^2 = 1\,. \tag{1.9.36}$$

Nous avons supposé les coefficients $\{d_k\}$ rangés par ordre décroissant ($d_1 \geq d_2 \geq \cdots \geq d_\nu$). Alors le vecteur $d_1\, w_1 \otimes w'_1$ est la meilleure approximation de v par un vecteur d'implexité nulle ; on note que $1/\nu \leq {d_1}^2 \leq 1$ (la borne inférieure correspondant au cas où tous les d_k sont égaux). On peut définir le "degré d'implexité" de ω par :

$$\delta(\omega) = \frac{1 - {d_1}^2}{1 - \frac{1}{\nu}} = \frac{\nu}{\nu - 1}\big({d_2}^2 + \cdots + {d_\nu}^2\big)\,, \tag{1.9.37}$$

qui varie entre 0 ($d_1 = 1$, $\omega = w_1 \otimes w'_1$, implexité nulle) et 1 (${d_1}^2 = {d_2}^2 = \cdots = {d_\nu}^2 = 1/\nu$, $\omega = \nu^{-1/2} \sum_{k=1}^{\nu} w_k \otimes w'_k$, implexité maximale). Observons enfin que la base de Schmidt $\{w_k, w'_l\}$ n'est unique que si les coefficients d'implexité ont leurs modules différents (exercice **1.43**). Il faut noter que le résultat précédent ne peut être étendu à un produit tensoriel de trois (ou plus) espaces de Hilbert. Autrement dit, un vecteur $v \in \mathcal{H} \otimes \mathcal{H}' \otimes \mathcal{H}''$ ne peut, en règle générale, se mettre sous la forme :

$$\omega \stackrel{?}{=} \sum_k d_k\, w_k \otimes w'_k \otimes w''_k\,. \tag{1.9.38}$$

Une condition d'existence pour une telle décomposition est étudiée dans l'exercice **1.46**. Notons, sans démonstration, que cette "tridécomposition", si elle existe, est unique, contrairement à la "bidécomposition" (1.9.25).

E Implexité et opérateur densité

Soit un système $S\&S'$ composé de deux sous-systèmes S et S', l'espace des états $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$ de $S\&S'$ est le produit tensoriel des espaces des états $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}'$ des composants S et S'. En raison de l'implexité quantique, il n'est pas possible en général de caractériser un sous-système, mettons S, par un vecteur d'état. Aussi nous faut-il en dégager une description plus générale, où nous allons retrouver, dans un autre contexte, la notion d'opérateur densité (voir section 5D). On s'intéresse à une grandeur physique $\mathcal{A}$ du sous-système S (par exemple : la position de l'électron dans un atome d'hydrogène) représentée par un opérateur A^S agissant dans le seul sous-espace $\mathcal{H}$. Du point de vue du système global $S\&S'$, cette grandeur est représentée par l'extension de A défini dans $\mathcal{H}$ à l'opérateur $A^S \otimes I^{S'}$ défini dans $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$.

Intéressons nous à la valeur moyenne de cette grandeur dans un état quelconque (c'est-à-dire d'implexité non-nulle) du système composé, soit, dans une base tensorielle :

$$|\omega\rangle = \sum_{m,n} c_{mn}\, |u_m\rangle \otimes |v_n\rangle\,, \tag{1.9.39}$$

avec $\sum_{m,n} |c_{mn}|^2 = 1$ (normalisation du vecteur ω).

On calcule cette valeur moyenne suivant la règle habituelle :

$$\begin{aligned}
\langle A^S \otimes I^{S'} \rangle_\omega &= \sum_{m',n',m,n} \overline{c_{m'n'}}\, c_{mn}\, \langle u_{m'}| \otimes \langle v_{n'}| A^S \otimes I^{S'} |u_m\rangle \otimes |v_n\rangle \\
&= \sum_{m',m,n} \overline{c_{m'n}}\, c_{mn} \langle u_{m'}| A^S |u_m\rangle \\
&= \sum_{m',m} \Big(\sum_n \overline{c_{m'n}}\, c_{mn} \Big) \langle u_{m'}| A^S |u_m\rangle\,.
\end{aligned} \tag{1.9.40}$$

Cette dernière expression ne fait plus intervenir que des grandeurs définies dans $\mathcal{H}$ qui se rapportent donc au sous-système S. Il est naturel de définir un opérateur ρ^S dans $\mathcal{H}$ par ses éléments de matrice dans la base $\{u_m\}$,

$$\rho^S_{mm'} := \sum_n c_{mn}\,\overline{c_{m'n}}\,, \tag{1.9.41}$$

et aussi, de façon analogue, un opérateur $\rho^{S'}$ dans $\mathcal{H}'$ par ses éléments de matrice dans la base $\{v_n\}$:

$$\rho^{S'}_{nn'} := \sum_m c_{mn}\,\overline{c_{mn'}}\,. \tag{1.9.42}$$

Avec cette définition, l'expression (1.9.40) prend la forme simple :

$$\langle A^S \otimes I^{S'}\rangle_\omega = \sum_{m',m} \rho^S_{mm'}\,A^S_{m'm} = \mathrm{Tr}_S\big(\rho^S A^S\big)\,, \tag{1.9.43}$$

où Tr_S est la "trace partielle" effectuée dans $\mathcal{H}$ uniquement.

L'opérateur ρ^S porte le nom d'opérateur densité "réduit". La justification de cette appellation provient du fait que ρ^S vérifie les propriétés d'un opérateur densité et qu'il peut s'obtenir par "réduction" de l'opérateur densité total ρ du système composé ; montrons-le. On a :

$$\rho^S = \sum_{mm'} \rho^S_{mm'}\,|u_m\rangle\langle u_{m'}| = \sum_{mm'}\Big(\sum_n c_{mn}\,\overline{c_{m'n}}\Big)\,|u_m\rangle\langle u_{m'}|\,. \tag{1.9.44}$$

L'opérateur densité du système composé $S\&S'$ dans l'état pur ω est, quant à lui, donné par :

$$\rho = |\omega\rangle\langle\omega| = \sum_{m,n,m',n'} c_{mn}\,\overline{c_{m'n'}}\,|u_m\rangle\langle u_{m'}|\otimes|v_n\rangle\langle v_{n'}|\,. \tag{1.9.45}$$

Effectuons maintenant la trace partielle de ρ dans l'espace $\mathcal{H}'$:

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}_{S'}(\rho) &= \sum_n \langle v_n|\rho|v_n\rangle = \sum_{m,n,m'} c_{mn}\,\overline{c_{m'n}}\,|u_m\rangle\langle u_{m'}| \\ &= \sum_{m,m'}\Big(\sum_n c_{mn}\,\overline{c_{m'n}}\Big)|u_m\rangle\langle u_{m'}| \\ &= \sum_{m,m'} \rho^S_{mm'}\,|u_m\rangle\langle u_{m'}|\,,\end{aligned} \tag{1.9.46}$$

d'après (1.9.41). On a donc bien :

$$\rho^S = \mathrm{Tr}_{S'}(\rho)\,. \tag{1.9.47}$$

Montrons maintenant que ρ^S (comme $\rho^{S'}$) possède bien les propriétés qui en font un opérateur densité.
i) Hermiticité :

$$\begin{aligned}\big(\rho^S\big)^\dagger &= \sum_{m,m'}\Big(\sum_n \overline{c_{mn}}\,c_{m'n}\Big)|u_{m'}\rangle\langle u_m| = \sum_{m,m'}\Big(\sum_n c_{mn}\,\overline{c_{m'n}}\Big)|u_m\rangle\langle u_{m'}| \\ &= \rho^S\,.\end{aligned} \tag{1.9.48}$$

ii) Positivité : elle se démontre par l'absurde. Supposons en effet qu'il existe un vecteur u de $\mathcal{H}$ tel que la valeur moyenne $\langle \rho^S \rangle_u$ soit strictement négative :

$$\langle u|\rho^S|u\rangle = \langle u|\mathrm{Tr}_{S'}(\rho)|u\rangle \stackrel{?}{<} 0\,. \tag{1.9.49}$$

En explicitant la trace dans une base $\{v_n\}$ de $\mathcal{H}'$, on a

$$\sum_n \langle u| \otimes \langle v_n|\rho|v_n\rangle \otimes |u\rangle \stackrel{?}{<} 0\,, \tag{1.9.50}$$

soit, en désignant par ω_n le vecteur $u \otimes v_n$ de $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$:

$$\sum_n \langle \omega_n|\rho|\omega_n\rangle \stackrel{?}{<} 0\,, \tag{1.9.51}$$

en contradiction avec le fait que ρ, opérateur densité, est défini positif.
iii) Trace unité : en utilisant (1.9.44),

$$\mathrm{Tr}_S\big(\rho^S\big) = \sum_m \langle u_m|\rho^S|u_m\rangle = \sum_{m,n} |c_{mn}|^2 = \mathrm{Tr}\,\rho = 1\,. \tag{1.9.52}$$

Comme le montre l'expression (1.9.43), l'opérateur densité réduit ρ^S permet de calculer les valeurs moyennes de toute grandeur relative au seul système S. Ainsi le sous-système S (respectivement S') peut être décrit au moyen de cet opérateur, même s'il n'est pas possible de lui attribuer un vecteur d'état. Il est remarquable que cette idée vaille encore dans le cas plus général où le système global $S\&S'$ n'est pas dans un état pur. Supposons ce système décrit par un mélange statistique auquel correspond l'opérateur densité

$$\rho = \sum_{n,m,m',n'} \rho_{mn\,m'n'}\, |u_m\rangle\langle u_{m'}| \otimes |v_n\rangle\langle v_{n'}|\,, \tag{1.9.53}$$

où les éléments de matrice ne sont pas factorisés (sauf justement pour un état pur). La même argumentation que précédemment montre que l'on peut encore caractériser chacun des sous-systèmes S et S' au moyen d'un opérateur densité réduit obtenu à partir de (1.9.53) par une trace partielle. Ainsi, pour S :

$$\rho^S = \mathrm{Tr}_{S'}(\rho) = \sum_{m,m'} \Big(\sum_n \rho_{mn\,m'n}\Big)\, |u_m\rangle\langle u_{m'}|\,. \tag{1.9.54}$$

Voici maintenant un point essentiel : *les opérateurs densité réduits des sous-systèmes S et S' ne permettent aucunement de déterminer l'opérateur densité du système global $S\&S'$*. Ceci est particulièrement évident pour des espaces des états de dimension finie. Un opérateur densité dans un espace de dimension N dépend en effet de (N^2-1) paramètres réels : en tant qu'opérateur hermitique, il est déterminé par N^2 paramètres, soumis à la condition de trace unité (voir exercice **1.19**). Un système composé dont les composants ont des espaces de dimension N, N' respectivement, a lui-même un espace des états de dimension NN'. Son opérateur densité dépend donc de $(N^2N'^2-1)$ paramètres, soit bien plus (dès que $N, N' > 1$) que les $(N^2-1)+(N'^2-1)$ paramètres qui suffisent à fixer les opérateurs densités respectifs des deux sous-systèmes.

Il existe cependant un cas où l'opérateur densité du système global est effectivement déterminé par les opérateurs densité réduits de ses composants. Supposons que toute mesure effectuée sur le sous-système S fournit les mêmes résultats que s'il était dans un état pur décrit par le vecteur $u_\bullet$ — comme si S était isolé et non un composant d'un système plus large. En d'autres termes son opérateur densité réduit s'écrit

$$\rho^S = |u_\bullet\rangle\langle u_\bullet| \,, \tag{1.9.55}$$

soit la même expression exactement que pour un système isolé dans l'état $u_\bullet$. Il est maintenant loisible d'écrire la formule générale (1.9.54) dans une base dont le vecteur $u_\bullet$ fasse partie. La compatibilité avec la forme (1.9.54) exige que les éléments de matrice de l'opérateur global satisfassent la relation

$$\sum_n \rho_{mn\,m'n} = \delta_{m\bullet}\,\delta_{m'\bullet} \,, \tag{1.9.56}$$

et donc soient de la forme

$$\rho_{mn\,m'n'} = \delta_{m\bullet}\,\delta_{m'\bullet}\,\tau_{nn'} \,. \tag{1.9.57}$$

Alors, en reportant (1.9.57) dans (1.9.53), l'opérateur densité global s'écrit

$$\begin{aligned}\rho &= \sum_{n,n'} \tau_{nn'} |u_\bullet\rangle\langle u_\bullet| \otimes |v_n\rangle\langle v_{n'}| \\ &= |u_\bullet\rangle\langle u_\bullet| \otimes \sum_{n,n'} \tau_{nn'} |v_n\rangle\langle v_{n'}| \,. \end{aligned} \tag{1.9.58}$$

Mais $\tau^{S'} := \sum_{n,n'} \tau_{nn'} |v_n\rangle\langle v_{n'}|$ est un opérateur dans l'espace des états de S'. Or la condition de trace unité de l'opérateur ρ implique

$$1 = \operatorname{Tr} \rho = \sum_{m,n} \rho_{mn\,mn} = \sum_m \delta_{m\bullet} \sum_n \tau_{nn} = \sum_n \tau_{nn} = \operatorname{Tr}_{S'}\big(\tau^{S'}\big) \,, \tag{1.9.59}$$

et l'on vérifie aisément que sont remplies également les autres conditions (hermiticité, positivité) permettant de considérer $\tau^{S'}$ comme un opérateur densité de S'. On peut alors, compte-tenu de (1.9.55), écrire (1.9.58) sous la forme

$$\rho = \rho^S \otimes \tau^{S'} \,. \tag{1.9.60}$$

Ainsi, dans le cas où l'on peut décrire l'un des sous-systèmes d'un système composé par un état pur, l'opérateur densité global est bien défini par les opérateurs densité de ses composants et prend la forme factorisée (1.9.60).

Mais, insistons-y à nouveau, ce cas n'est pas la règle. En toute généralité, la connaissance des sous-systèmes S et S' via leurs opérateurs densité réduits ρ^S et $\rho^{S'}$ ne permet pas de déterminer de façon univoque l'opérateur densité ρ du système global. A fortiori, à la différence du cas particulier (1.9.60), on a

$$\rho \neq \rho^S \otimes \rho^{S'} \,. \qquad \text{(cas général)} \tag{1.9.61}$$

Cela veut dire que la connaissance du système global (par son opérateur densité) est plus riche que la connaissance séparée de ces sous-systèmes (par leurs

opérateurs densité réduits). Cet état de chose contraste radicalement avec celui qui prévaut en mécanique classique où la connaissance séparée des états de deux sous-systèmes (par les positions et vitesses de leurs particules respectives) équivaut exactement à la connaissance de l'état du système composé. Comme nous l'avons déjà montré, à la suite de (1.9.54), il y a, en physique quantique, perte d'information dans la procédure de réduction aux sous-systèmes séparés par un calcul de traces partielles. Revenant au cas d'un état pur du système global, cette perte d'information apparaît de façon particulièrement claire en écrivant le vecteur d'état $\omega \in \mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$ dans sa base de Schmidt :

$$\omega = \sum_k d_k \, w_k \otimes w'_k \, . \tag{1.9.62}$$

L'opérateur densité du système global est alors donné par

$$\rho = \sum_{k,l} d_k d_l \, |w_k\rangle\langle w_l| \otimes |w'_l\rangle\langle w'_k| \, , \tag{1.9.63}$$

et les opérateurs densité réduits par

$$\begin{aligned} \rho^S &= \mathrm{Tr}_{S'}(\rho) = \sum_k {d_k}^2 \, |w_k\rangle\langle w_k| \, , \\ \rho^{S'} &= \mathrm{Tr}_S(\rho) = \sum_k {d_k}^2 \, |w'_k\rangle\langle w'_k| \, . \end{aligned} \tag{1.9.64}$$

On voit en comparant (1.9.63) et (1.9.64) que la trace partielle a fait perdre toute information sur les phases des coefficients de Schmidt de l'état global. Remarquons au passage que, dans la base de Schmidt, les opérateurs densité réduits de S et S' sont diagonaux et de valeurs propres identiques. Cette propriété est évidente dès lors que l'on remarque que, matriciellement les relations (1.9.41) et (1.9.42) s'écrivent :

$$\begin{aligned} \rho^S &= \mathsf{C}\mathsf{C}^\dagger \, , \\ \rho^{S'} &= \mathsf{C}^\dagger\mathsf{C} \, , \end{aligned} \tag{1.9.65}$$

où C est la matrice de composantes c_{mn} dans la base $|u_m\rangle \otimes |v_n\rangle$. En effet, les équations (1.9.34) montrent que ces matrices $\mathsf{C}\mathsf{C}^\dagger$ et $\mathsf{C}^\dagger\mathsf{C}$ sont précisément *diagonalisées* par la transformation (1.9.33). Ainsi, une propriété essentielle de cette transformation est qu'elle diagonalise simultanément les opérateurs densité réduits associés à l'opérateur densité $\rho = |\omega\rangle\langle\omega|$.

Finalement, écrivons l'opérateur densité global (1.9.63) pour l'état pur ω de $S\&S'$ sous la forme

$$\rho = \rho^{\mathrm{diag}} + \rho^{\mathrm{nond}} \, , \tag{1.9.66}$$

en séparant termes diagonaux,

$$\rho^{\mathrm{diag}} := \sum_k {d_k}^2 \, |w_k\rangle\langle w_k| \otimes |w'_k\rangle\langle w'_k| \, , \tag{1.9.67}$$

et non diagonaux,

$$\rho^{\mathrm{nond}} := \sum_{k \neq l} d_k \, d_l \, |w_k\rangle\langle w_l| \otimes |w'_k\rangle\langle w'_l| \, . \tag{1.9.68}$$

Les premiers fournissent la même expression (1.9.67) que donnerait un mélange statistique des états d'implexité nulle $\{w_k \otimes w'_k\}$ du système composé avec les poids statistiques $\{{d_k}^2\}$. Mais les seconds, exprimant les interférences entre des états $w_k \otimes w'_k$ et $w_l \otimes w'_l$, reflètent l'existence de *corrélations* entre les systèmes S et S' qui confèrent à l'état du système composé $S\&S'$ toute sa complexité et empêchent de le considérer comme une simple réunion de ses composants. Ne pas tenir compte des termes d'interférences (1.9.68) revient donc à négliger les corrélations entre sous-systèmes. C'est précisément ce à quoi aboutit la procédure de trace partielle, puisque l'opérateur densité réduit pourrait être obtenu en ne retenant de l'opérateur densité global que sa partie diagonale :

$$\mathrm{Tr}_{S'}\left(\rho^{\mathrm{diag}}\right) = \sum_n \langle w'_n|\rho^{\mathrm{diag}}|w'_n\rangle = \sum_n {d_n}^2\, |w_n\rangle\langle w_n| = \rho^S\,, \qquad (1.9.69)$$

d'après (1.9.64). Lorsqu'un sous-système est décrit par un état pur, il ne présente aucune corrélation avec le reste du système, comme le montre (1.9.60) ; dans ce cas particulier, la procédure de trace partielle ne fait perdre aucune information.

Ces considérations amènent une conclusion fondamentale quant à la description d'un système quantique par un opérateur densité. La première expression (1.9.64) est rigoureusement la même que celle de l'opérateur densité qui décrirait le système S isolé (et non plus composé avec S' au sein de $S\&S'$) dans un état de mélange statistique des états purs w_k avec les poids statistiques ${d_k}^2$; une constatation identique vaut naturellement pour S'. Aucune mesure effectuée sur le système S ne saurait donc distinguer les deux situations — celle d'un mélange statistique d'états purs d'un système isolé d'une part, et celle d'un sous-système appartenant à un système composé dans un état pur. Pourtant, le recours à une description par un opérateur densité au lieu d'un état pur relève de raisons complètement différentes dans un cas et dans l'autre. Le premier cas (mélange statistique) correspond à une méconnaissance de l'état du système S, due par exemple au caractère aléatoire de sa procédure de préparation ou à une information incomplète sur son état, serait-il pur. Le second (réduction à un sous-système) renvoie à l'impossibilité de principe de considérer le sous-système comme une entité individualisée dotée d'une description autonome complète par un état pur. On parle dans le premier cas de mélange propre, et dans le second de mélange impropre. Une analyse plus profonde (~~chapitre 12~~) ne sera pas de trop pour discuter le caractère, absolu ou pas, de cette dichotomie.

10 Quantons identiques

La théorie quantique impose de fortes contraintes à la description de systèmes composés de quantons identiques, comme nous l'avons vu dans *Rudiments*, chapitre 7. Reprenons cette question dans le cadre du formalisme hilbertien.

A Système à deux quantons

Considérons d'abord le cas le plus simple, celui d'un système constitué de deux quantons identiques, chacun ayant un espace des états $\mathcal{H}$. Les états du système composé appartiennent au produit tensoriel $\mathfrak{H} = \mathcal{H}\otimes\mathcal{H}$. Dans la mesure où les quantons sont identiques, il n'existe pas de grandeurs physiques permettant de les discerner, et les états du système composé doivent être invariants par

permutation, c'est-à-dire ne pas dépendre de l'ordre dans lequel sont considérés les deux quantons constitutifs. Notons P l'opérateur de permutation dans $\mathfrak{H}$ qui échange les descriptions des deux quantons. Cet opérateur (unitaire) est complètement défini par son action sur la base tensorielle $\{ u_k \otimes u_l \mid k,l = 1,2,\dots \}$ de $\mathfrak{H}$:

$$P\, u_k \otimes u_l = u_l \otimes u_k \,. \tag{1.10.1}$$

De façon générale, P agit sur un vecteur produit tensoriel selon

$$P\, v \otimes v' = v' \otimes v \,, \tag{1.10.2}$$

et ne le laisse donc pas invariant (sauf si $v = v'$). Pour qu'un état du système composé soit invariant, il faut que l'action de l'opérateur permutation P ne modifie au plus que la phase du vecteur correspondant $\omega \in \mathfrak{H}$:

$$P\, \omega = e^{i\alpha}\, \omega \,. \tag{1.10.3}$$

Mais l'opérateur P, d'après sa définition même (1.10.1), est involutif,

$$P^2 = 1 \,, \tag{1.10.4}$$

de sorte que ses valeurs propres sont ± 1. Ainsi, seuls sont admissibles, pour un système de deux quantons identiques, des états soit pairs, soit impairs par permutation :

$$P\, \omega = \pm \omega \,. \tag{1.10.5}$$

Cette exigence réduit considérablement l'espace des états, qui ne s'identifie plus au produit tensoriel $\mathfrak{H} = \mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$ des deux espaces de Hilbert individuels des quantons.

Dans le cas d'états symétriques (pairs par permutation), les quantons sont appelés bosons. L'espace des états d'un système de deux bosons possède une base formée par les combinaisons linéaires symétrisées de la base tensorielle de $\mathfrak{H}$, soit

$$\mathcal{B}_+ = \{ u_k \otimes u_k \mid k = 1,2,\dots \} \cup \Big\{ \tfrac{1}{\sqrt{2}} (u_k \otimes u_l + u_l \otimes u_k) \;\Big|\; 1 \le k < l \Big\} \,. \tag{1.10.6}$$

Si les espaces de Hilbert des quantons individuels sont de dimension N, l'espace de Hilbert $\mathfrak{H}_+$ ainsi engendré est de dimension $N(N+1)/2$, donc bien plus petit que $\mathfrak{H}$ (de dimension N^2). La restriction est plus forte encore pour les quantons ayant des états antisymétriques (impairs par permutation), appelés fermions. Leur espace des états $\mathfrak{H}_-$ est défini par une base antisymétrisée :

$$\mathcal{B}_- = \Big\{ \tfrac{1}{\sqrt{2}} (u_k \otimes u_l - u_l \otimes u_k) \;\Big|\; 1 \le k < l \Big\} \,; \tag{1.10.7}$$

si la dimension de $\mathcal{H}$ est N, celle de $\mathfrak{H}_-$ est $N(N-1)/2$. Dans le cas des fermions, l'identité des quantons impose à leurs états collectifs une implexité intrinsèque : tous les états de la base $\mathcal{B}_-$ sont d'implexité maximale. Dans le cas des bosons il existe bien des états de la base $\mathcal{B}_+$ d'implexité nulle (au nombre de N), mais la plupart (au nombre de $N(N-1)/2$) sont d'implexité maximale. On constate que l'identité des quantons exalte l'importance de la notion d'implexité.

Définissons les opérateurs

$$\Pi_\pm = \tfrac{1}{2}(1 \pm P) \,. \tag{1.10.8}$$

Ce sont des projecteurs ($\Pi_\pm^2 = \Pi_\pm$, voir exercice **1.14**). Ils permettent d'écrire simplement :

$$\mathfrak{H}_\pm = \Pi_\pm \mathfrak{H} \,. \tag{1.10.9}$$

B Système à $\mathcal{N}$ quantons

Ces considérations s'étendent au cas de systèmes composés d'un nombre quelconque $\mathcal{N}$ de quantons. En effet, toute permutation P de $\mathcal{N}$ objets (il y en a $\mathcal{N}!$) est un produit de transpositions (permutation de deux objets) ; cette factorisation n'est pas unique, mais la parité du nombre de transpositions est intrinsèque : on note $\varepsilon_P = \pm 1$ cette parité. Dès lors, un système de bosons n'aura que des états symétriques,

$$P\,\omega = \omega \qquad \text{(bosons)}, \tag{1.10.10}$$

cependant que pour des fermions, l'état sera soit symétrique soit antisymétrique selon le cas :

$$P\,\omega = \varepsilon_P\,\omega \qquad \text{(fermions)}. \tag{1.10.11}$$

Comme pour le cas de deux quantons, on peut définir des projecteurs en sommant sur *toutes* les permutations P_λ,

$$\begin{aligned} \Pi_+ &= \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}!}} \sum_{\lambda=1}^{\mathcal{N}!} P_\lambda\,, \\ \Pi_- &= \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}!}} \sum_{\lambda=1}^{\mathcal{N}!} \varepsilon_{P_\lambda} P_\lambda\,, \end{aligned} \tag{1.10.12}$$

et obtenir les espaces des états $\mathfrak{H}_+$ et $\mathfrak{H}_-$ correspondant respectivement à des bosons ou à des fermions selon :

$$\mathfrak{H}_\pm = \Pi_\pm \mathfrak{H}\,. \tag{1.10.13}$$

Les dimensions de ces espaces sont bien plus faibles que celle de $\mathfrak{H}$ (soit $\mathcal{N}^\mathcal{N}$), et au surplus, contrairement au cas $\mathcal{N} = 2$, ces deux sous-espaces de $\mathfrak{H}$ ne suffisent pas, et de loin, à le reconstituer : $\mathfrak{H}_+ \oplus \mathfrak{H}_- \neq \mathfrak{H}$ (exercice **1.49**). Ainsi, les restrictions dues à l'identité des quantons sont-elles d'autant plus fortes que le nombre de quantons identiques est plus élevé. Cela est d'une importance considérable pour la matière ordinaire (voir *Rudiments*, chapitre 7, sections 4 et 5). Un paradoxe surgit ici. L'exigence de symétrie ou d'antisymétrie s'impose à tout état de $\mathcal{N}$ quantons identiques, qu'ils soient ou non voisins, qu'ils soient ou non en interaction. Elle s'applique donc à l'ensemble de tous les électrons de l'Univers, comme à celui de tous les photons, etc. On ne peut donc a priori traiter séparément et isolément l'état de "nos" électrons, ceux sur lesquels nous expérimentons au laboratoire, comme ceux qui nous constituent : ils ne forment qu'un sous-système, auquel on ne peut donc attribuer un état défini, du système global impliquant aussi bien les électrons de la Lune, ceux de la galaxie d'Andromède, etc. Ou, plus précisément, il semblerait que l'on ne puisse même pas parler d'électrons localisés "ici", mais seulement de tous les électrons à la fois, dont l'état fait intervenir, avec une implexité maximale, des états individuels localisés ici, d'autres sur la Lune, etc. Nous verrons avec soulagement, au chapitre 4, section 7, qu'en pratique "tout se passe comme si" l'on pouvait traiter de façon séparée "nos" électrons, en oubliant ceux d'Andromède.

Exercices

1.1 **a.** Montrer que la connaissance de la norme de chaque vecteur d'un espace de Hilbert permet de calculer le produit scalaire de deux vecteurs quelconques v et w. Indication : calculer $\|v+w\|^2$, $\|v-w\|^2$, $\|v+iw\|^2$ et $\|v-iw\|^2$.

b. Peut-on en déduire que toute application d'un espace de Hilbert dans lui-même qui préserve la norme des vecteurs préserve aussi les produits scalaires ?

1.2 Soient v et w deux vecteurs quelconques d'un espace de Hilbert $\mathcal{H}$. Calculer la norme du vecteur $u = v + \lambda w$, pour $\lambda \in \mathbb{C}$. En choisissant astucieusement la phase du nombre λ, montrer que la positivité de $\|u\|^2$ ainsi calculé entraîne l'inégalité de Schwarz.

1.3 L'espace de Minkowski est-il un espace de Hilbert ?

1.4 On abandonne parfois la condition de normalisation des vecteurs d'état. Montrer que l'amplitude de transition entre deux états représentés par des vecteurs v et w non nécessairement normés s'écrit

$$\langle w|v\rangle = \frac{(w,v)}{\|w\|\ \|v\|}\ .$$

1.5 On considère les exemples suivants d'applications d'un espace de Hilbert dans lui-même. Quelles sont celles qui définissent un opérateur (*linéaire*) ? Pour ces dernières, auxquelles correspond un opérateur *hermitique* ?

a. Dans un espace de Hilbert abstrait $\mathcal{H}$ (u, u' sont des vecteurs donnés) :

$$\begin{aligned}
&v \longrightarrow (u', v)\, u\ ;\\
&v \longrightarrow \|v\|\, u\ ;\\
&v \longrightarrow v + u\ ;\\
&v \longrightarrow v - (u, v)u\ ;\\
&v \longrightarrow (u, u')v + (u', v)u + (v, u)u'\ .
\end{aligned}$$

b. Dans $\mathbb{C}^2$ où un vecteur est défini par ses composantes :

$$\begin{aligned}
&(c_1, c_2) \longrightarrow (c_2, c_1)\ ;\\
&(c_1, c_2) \longrightarrow \big(|c_1|, |c_2|\big)\ ;\\
&(c_1, c_2) \longrightarrow (c_1, 0)\ ;\\
&(c_1, c_2) \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2}}\,(c_1, c_2)\ ;\\
&(c_1, c_2) \longrightarrow (2c_1 - c_2, 2c_2 - c_1)\ .
\end{aligned}$$

c. Dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ (on supposera que les intégrations ou dérivations ont un sens) :

$$\varphi(x) \longrightarrow \frac{1}{\|\varphi\|}\big[\varphi(x)\big]^2 ;$$
$$\varphi(x) \longrightarrow \int \mathrm{d}y\, K(x,y)\,\varphi(y) ;$$
$$\varphi(x) \longrightarrow \varphi(x-d) ;$$
$$\varphi(x) \longrightarrow \lambda \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x} ;$$
$$\varphi(x) \longrightarrow \left[\int \mathrm{d}y\, a(y)\,\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}y^2}\right] b(x) .$$

1.6 **a.** Soit un opérateur linéaire A dans un espace de Hilbert $\mathcal{H}$, tel que $A^\dagger A = I$. Démontrer que *si* $\mathcal{H}$ est de dimension finie, alors on a aussi $AA^\dagger = I$.

b. Soit maintenant un espace de Hilbert $\mathcal{H}$ de dimension infinie et $\{\, u_k \mid k = 0, 1, 2, \dots \}$ une base orthonormée de $\mathcal{H}$. On définit un opérateur E par son action sur les vecteurs de base :

$$E\ u_k = u_{k+1} , \qquad k = 0, 1, 2, \dots$$

Déterminer (par son action sur les vecteurs de base) l'opérateur adjoint $E^\dagger$. Montrer que $E^\dagger E = I$.

c. Montrer que $EE^\dagger \neq I$ (le résultat de **a** n'est donc plus vrai en dimension infinie), et que

$$\big[E^\dagger, E\big] = \Pi_0 ,$$

où Π_0 est le projecteur sur u_0.

d. Chercher des vecteurs propres $v(\alpha)$ de $E^\dagger$, tels que

$$E^\dagger\, v(\alpha) = \alpha\, v(\alpha) ,$$

en déterminant les coefficients de $v(\alpha)$ sur la base $\{u_k\}$. Normer $v(\alpha)$. Quelles sont les valeurs propres de $E^\dagger$?

e. Calculer le produit scalaire $\big(v(\alpha), v(\beta)\big)$.

1.7 Un opérateur T dans un espace de Hilbert de dimension 3 agit sur une base $\{u_1, u_2, u_3\}$ suivant :

$$Tu_1 = u_2, \qquad Tu_2 = u_3, \qquad Tu_3 = u_1 .$$

a. Représenter la matrice T^u.

b. T est-il hermitique ? unitaire ?

c. Calculer les valeurs propres et vecteurs propres de T.

d. Généraliser à un espace de Hilbert à n dimensions où un opérateur T agit sur une base $\{u_k,\ k = 1, \dots, N\}$ suivant :

$$Tu_k = \begin{cases} u_{k+1} , & \text{si } k = 1, 2, \dots, N-1, \\ u_1 , & \text{si } k = N. \end{cases}$$

1.8 On appelle opérateur *normal*, un opérateur qui commute avec son adjoint :

$$AA^\dagger = A^\dagger A .$$

a. Montrer que les opérateurs hermitiques et unitaires sont normaux.

b. Donner des exemples d'opérateurs normaux non-hermitiques et non-unitaires.

c. Démontrer que les opérateurs normaux sont diagonalisables comme les hermitiques, c'est-à-dire qu'ils admettent une base de vecteurs propres orthogonaux — et réciproquement. Que peut-on dire des valeurs propres des opérateurs unitaires ?

1.9 On veut montrer que (presque) *tout* opérateur T dans un espace de Hilbert $\mathcal{H}$ admet une factorisation, appelée "décomposition polaire", analogue à la représentation d'un nombre complexe par son module et sa phase.

a. Montrer que l'opérateur $T^\dagger T$ est hermitique et que toutes ses valeurs propres sont positives (on dit alors que l'opérateur est positif). En déduire que l'on peut définir un opérateur hermitique et positif unique $|T|$ tel que $|T|^2 = T^\dagger T$.

b. Supposant les valeurs propres de $T^\dagger T$ strictement positives, montrer que $|T|$ est inversible et que l'opérateur $U := |T|^{-1} T$ est unitaire. La factorisation $T = |T|U$ est la décomposition polaire de T.

c. On pourrait aussi définir un opérateur unitaire U' tel que $T = U'|T|$. Les opérateurs U et U' sont-ils nécessairement identiques ?

1.10 Soit A un opérateur normal donc diagonalisable (voir exercice **1.8**).

a. Soit u un vecteur propre de A avec la valeur propre λ. Montrer que pour tout polynôme P, le vecteur u est aussi vecteur propre de l'opérateur $P(A)$ avec la valeur propre $P(\lambda)$.

b. En déduire que si l'opérateur A satisfait une équation polynomiale $P(A) = 0$, toutes ses valeurs propres λ satisfont l'équation $P(\lambda) = 0$.

c. Généraliser ce résultat à une fonction définie par une série entière.

1.11 La *trace* d'un opérateur est définie comme la somme des éléments diagonaux de la matrice représentant l'opérateur dans une base donnée $\mathcal{B} = \{u_k\}$:

$$\operatorname{Tr} T = \sum_k \mathsf{T}^{\mathcal{B}}_{kk} \, .$$

a. Montrer que $\operatorname{Tr}(T_1 T_2) = \operatorname{Tr}(T_2 T_1)$.

b. Montrer que la trace ne dépend pas de la base choisie.

c. Montrer que pour un opérateur unitaire on a toujours $|\operatorname{Tr} U| \leq \dim \mathcal{H}$, avec $\operatorname{Tr} U = \dim \mathcal{H}$ ssi $U = I$.

d. Montrer que l'ensemble des opérateurs linéaires sur un espace de Hilbert $\mathcal{H}$ forment un espace vectoriel $\mathcal{G}$; quelle est la dimension de $\mathcal{G}$? Montrer que si $A, B \in \mathcal{G}$, le produit intérieur sur $\mathcal{G}$ défini par $(A, B) = \operatorname{Tr}(A^\dagger B)$ est un produit scalaire et que $\mathcal{G}$ devient ainsi lui-même un espace de Hilbert. Qu'est-ce qu'un vecteur normé de $\mathcal{G}$ en tant qu'opérateur dans $\mathcal{H}$?

1.12 Soit une base orthonormée $\{u_k\}$.

a. Un opérateur dyadique $|u_k\rangle\langle u_l|$ $(k \neq l)$ est-il hermitique ? unitaire ?

b. Mêmes questions pour $|u_k\rangle\langle u_l| + |u_l\rangle\langle u_k|$. Quelles sont les valeurs propres et les vecteurs propres de cet opérateur ?

1.13 Un projecteur peut-il être unitaire ?

1.14 On a introduit dans la section 3 les projecteurs orthogonaux Π_u *sur un vecteur unitaire* u. Plus généralement, on appelle "projecteur" dans un espace de Hilbert $\mathcal{H}$ tout opérateur hermitique Π tel que $\Pi^2 = \Pi$.

a. Montrer que les valeurs propres d'un tel opérateur ne peuvent prendre que les valeurs 0 ou 1.

b. Les deux sous-espaces propres associés à ces deux valeurs, soit $\mathcal{H}^{(0)}$ et $\mathcal{H}^{(1)}$ permettent d'écrire l'espace de Hilbert $\mathcal{H}$ comme une somme directe : $\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} \oplus \mathcal{H}^{(1)}$. On dit que Π est le projecteur sur $\mathcal{H}^{(1)}$. Montrer que $\dim \mathcal{H}^{(1)} = \operatorname{Tr} \Pi$.

c. On considère les projecteurs Π et Π' sur deux sous-espaces h et h' d'un espace de Hilbert $\mathcal{H}$. L'opérateur $\Lambda := (\Pi + \Pi')^{-1}$ est bien défini sur le sous-espace $h \cap h'$. Soit maintenant $\Theta := 2\Pi\Lambda\Pi'$. Montrer que Θ est hermitique, idempotent, et qu'il s'agit en fait du projecteur sur $h \cap h'$.

[D'après C. Davis et K. Driessel, communication privée]

1.15 Appelons "opérateur nul" l'opérateur dont l'action sur tout vecteur donne le vecteur nul.

a. Montrer qu'un opérateur A est nul si, et seulement si, $\langle u|A|u\rangle = 0$ pour tout $|u\rangle$. (Suggestion : montrer, au moyen de (1.1.2), que la nullité de la valeur moyenne de A dans l'état $\lambda|u\rangle + |v\rangle$ pour tout $\lambda \in \mathbb{C}$, tout $|u\rangle$, tout $|v\rangle$, implique $A|u\rangle = 0$ pour tout $|u\rangle$.)

b. En déduire que deux grandeurs physiques sont identiques si, et seulement si, toutes leurs valeurs moyennes sont identiques.

c. Qu'en serait-il dans le cas d'un espace vectoriel défini sur les réels plutôt que sur les complexes ? (Examiner par exemple l'opérateur de rotation de $\pi/2$ dans le plan euclidien.)

1.16 On considère un espace de Hilbert $\mathcal{H}$ de dimension infinie.

a. L'espace $\mathcal{H}$ est rapporté à une base orthonormée dans laquelle un vecteur v quelconque est spécifié par ses composantes $\{\, c_k \mid k = 1, 2, \ldots, \infty \,\}$. Pour les transformations linéaires suivantes, le domaine de l'opérateur correspondant comprend-il tout l'espace $\mathcal{H}$? Sinon, pouvez-vous exhiber au moins un vecteur n'appartenant pas à ce domaine ?
i) $c_k \longrightarrow c_k/k$, $k = 1, 2, \ldots$;
ii) $c_k \longrightarrow e^{ik\alpha} c_k$, $k = 1, 2, \ldots$, avec α fixé ;
iii) $c_k \longrightarrow \sqrt{k}\, c_{k-1}$, $k = 1, 2, \ldots$;
iv) $c_k \longrightarrow \sum_{q=k}^{k+N} c_q$, $k = 1, 2, \ldots$, avec N fixé.

b. L'espace $\mathcal{H}$ est l'espace des fonctions de carré sommable $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$. Mêmes questions.
i) $\varphi(x) \longrightarrow \mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}x$;
ii) $\varphi(x) \longrightarrow a\,\varphi(x - b)$, a, b réels donnés ;
iii) $\varphi(x) \longrightarrow x^2 \varphi(x)$;
iv) $\varphi(x) \longrightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, e^{ipx} \varphi(x)$, p fixé.

1.17 Soit un opérateur hermitique *et* unitaire. Montrer que ses valeurs propres valent soit $+1$ soit -1. Quelle peut-être la signification physique de tels opérateurs ?

1.18 Soit A un opérateur hermitique et U un opérateur unitaire (dans un même espace de Hilbert $\mathcal{H}$). On considère l'opérateur $A' = UAU^{-1}$.

a. Montrer que A' est hermitique.

b. Montrer que A' a le même spectre (c'est-à-dire les mêmes valeurs propres) que A et exprimer ses vecteurs propres à l'aide de ceux de A.

1.19 On considère un espace de Hilbert $\mathcal{H}$ de dimension N finie.

a. Montrer qu'un opérateur hermitique dans $\mathcal{H}$ dépend de N^2 paramètres réels. (Indication : représenter l'opérateur par sa matrice dans une base orthonormée et compter le nombre d'éléments de matrice indépendants en tenant compte de leur caractère réel ou complexe.)

b. Même question (avec le même résultat) pour un opérateur unitaire.

1.20 Soit A une matrice hermitique dans un espace de Hilbert de dimension N, dont K éléments de la diagonale principale sont beaucoup plus petits que les autres :

$$\frac{\mathsf{A}_{jj}}{\mathsf{A}_{ii}} = \mathrm{O}(\gamma)\,, \qquad \gamma \gg 1\,, \quad \text{pour } \begin{cases} i = 1, \ldots, K, \\ j = K+1, \ldots, N. \end{cases}$$

Montrer alors que les K plus petites valeurs propres de A s'obtiennent approximativement en diagonalisant la sous-matrice A' de dimension $K \times K$ définie par :

$$\mathsf{A}'_{kl} = \mathsf{A}_{kl} \,, \qquad k, l = 1, \ldots, K.$$

(Indication : considérer le polynôme caractéristique de A et identifier son terme d'ordre le plus élevé en γ.)

1.21 Le *symbole de Levi-Civita* ε_{klm} est défini par : *i*) son antisymétrie par échange de deux indices quelconques (par exemple $\varepsilon_{klm} = -\varepsilon_{mlk} = \varepsilon_{mkl}$), et *ii*) $\varepsilon_{123} = 1$.

a. Montrer que ε_{klm} est invariant par permutation circulaire de ses indices.

b. Quel est le nombre de symboles ε_{klm} non nuls ? Donner les valeurs de chacun d'eux.

c. Étant donnés deux vecteurs $\mathbf{a}$ et $\mathbf{b}$ de l'espace euclidien, montrer que les composantes de leur produit vectoriel $\mathbf{p} = \mathbf{a} \wedge \mathbf{b}$ peuvent s'écrire

$$p_k = \sum_{l=1}^{3} \sum_{m=1}^{3} \varepsilon_{klm} a_l b_m \,.$$

En déduire l'expression du produit mixte de trois vecteurs :

$$\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}) = \sum_{k=1}^{3} \sum_{l=1}^{3} \sum_{m=1}^{3} \varepsilon_{klm} a_k b_l c_m \,.$$

Dorénavant, nous utiliserons, lors d'un calcul vectoriel, la *convention d'Einstein* : lorsque, dans un monôme, le même indice figure *deux fois*, cela implique une sommation sur les trois valeurs que peut prendre cet indice. Le produit scalaire, par exemple, s'écrit alors aussi bien $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = a_k\, b_k$, le produit vectoriel $p_k = \varepsilon_{klm} a_l\, b_m$, le produit mixte $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}) = \varepsilon_{klm} a_k\, b_l\, c_m$. Cette convention allège considérablement l'écriture des expressions vectorielles en termes de composantes.

d. Vérifier la relation (convention d'Einstein en vigueur) :

$$\varepsilon_{klm}\varepsilon_{kpq} = \delta_{lp}\delta_{mq} - \delta_{lq}\delta_{mp} \,.$$

En déduire l'expression du double produit vectoriel

$$\mathbf{a} \wedge (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})\mathbf{b} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\mathbf{c} \,.$$

e. Montrer enfin, à l'aide de l'expression établie en **c**, que le produit vectoriel est bien un vecteur, autrement dit que lorsque les composantes a_k et b_m sont transformées par une matrice orthogonale, de déterminant unité, il en va de même pour les composantes p_k.

1.22 On appelle "matrices de Pauli" les trois matrices :

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \,, \qquad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \,, \qquad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \,.$$

(Ces matrices sont associées à la grandeur physique "spin" que nous étudierons au chapitre 7, section 9.)

a. Les matrices de Pauli sont-elles hermitiques ? unitaires ?

b. Établir la relation générale (voir exercice **1.21**) :

$$\sigma_k \sigma_l = \delta_{kl} \mathrm{I} + i \varepsilon_{klm} \sigma_m \,, \qquad k, l, m \in \{1, 2, 3\}.$$

c. Calculer les commutateurs $[\sigma_k, \sigma_l]$.

d. Calculer les valeurs propres et vecteurs propres de chacune des trois matrices de Pauli.

On peut considérer les matrices de Pauli $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ comme les composantes d'un opérateur vectoriel $\boldsymbol{\sigma}$ (la notion d'opérateur vectoriel sera explicitée au chapitre 7, section 3B).

e. Soit $\hat{\mathbf{n}} = (n_1, n_2, n_3)$ un vecteur unitaire de l'espace à 3 dimensions. On définit la matrice :

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}} := n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2 + n_3\sigma_3 = n_k\sigma_k \, .$$

Montrer que

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}})(\boldsymbol{\sigma}' \cdot \hat{\mathbf{n}}') = \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{n}}' \, \mathrm{I} + i(\hat{\mathbf{n}} \wedge \hat{\mathbf{n}}') \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

(généralisant **b**).

f. Calculer les valeurs propres et vecteurs propres de $\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}}$. (On aura intérêt à paramétrer $\hat{\mathbf{n}}$ en coordonnées sphériques : $\hat{\mathbf{n}} = (\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi, \cos\theta)$.)

1.23 Considérer le projecteur $\Pi_u = |u\rangle\langle u|$ comme une grandeur physique.

a. Calculer sa dispersion $\Delta_v \Pi_u$ dans un état $|v\rangle$.

b. Montrer qu'elle s'exprime simplement en terme de la probabilité de transition $\mathcal{P} = \big|\langle v|u\rangle\big|^2$.

c. Montrer qu'elle est maximale pour tous les états de la forme :

$$|v\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}|u\rangle + \tfrac{1}{\sqrt{2}}|u'\rangle \, ,$$

où $\langle u'|u\rangle = 0$. Interpréter.

1.24 On considère un espace des états à deux dimensions.

a. Montrer que toute matrice complexe 2×2 définie sur cet espace peut s'écrire comme combinaison linéaire à coefficients complexes de la matrice identité I et des matrices de Pauli σ_k, $k = 1, 2, 3$, définies à l'exercice **1.22**.

b. On s'intéresse à la détermination de l'opérateur densité d'un système à deux états. On considère la forme la plus générale de cet opérateur densité (convention d'Einstein en vigueur) :

$$\rho = a \, \mathrm{I} + b_k \, \sigma_k \, .$$

Utiliser la condition de normalisation de ρ (trace unité) pour déterminer a. Puis, en utilisant la relation établie à l'exercice **1.22b**, déterminer les coefficients b_k en termes des valeurs moyennes des opérateurs σ_k.

1.25 On note $|+_3\rangle$ et $|-_3\rangle$ les kets propres de la matrice de Pauli σ_3 correspondant aux valeurs propres $+1$ et -1 respectivement (exercice **1.22**).

a. Utiliser le résultat de l'exercice **1.22f** pour donner les expressions des kets propres $|+_n\rangle$ et $|-_n\rangle$ de la composante de $\boldsymbol{\sigma}$ sur le vecteur unitaire $\hat{\mathbf{n}}$, soit $\sigma_n = \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}}$, en fonction de $|+_3\rangle$ et $|-_3\rangle$.

b. Un procédé expérimental permet de préparer un ensemble de quantons dont la moitié sont dans l'état $|+_3\rangle$, l'autre moitié dans l'état $|-_3\rangle$. Cet ensemble est décrit au moyen de l'opérateur densité

$$\rho = \tfrac{1}{2}|+_3\rangle\langle -_3| + \tfrac{1}{2}|-_3\rangle\langle -_3| \, .$$

En utilisant le résultat de la question **a**, montrer que ce même opérateur densité admet une infinité de représentations équivalentes.

1.26 Soit $\mathcal{E}$ un espace vectoriel sur les réels. Un ensemble $\mathcal{C} \subset \mathcal{E}$ est dit "convexe" si, étant donnés deux éléments quelconques de cet ensemble, soit $a, b \in \mathcal{C}$, leurs "sommes pondérées" (ou barycentriques) appartiennent aussi à l'ensemble, soit $\lambda a + \mu b \in \mathcal{C}$, avec $\lambda, \mu \geq 0$ et $\lambda + \mu = 1$. Les éléments de $\mathcal{C}$ qui ne peuvent pas s'écrire sous la forme $\lambda a + \mu b$ avec $\lambda\mu \neq 0$ sont appelés "éléments extrémaux". Les autres sont les "éléments intérieurs" de l'ensemble.

a. Se convaincre en considérant des figures planes que cette définition formalise bien la notion intuitive de convexité.

b. Prouver que, si la dimension de $\mathcal{E}$ est supérieure ou égale à 2, tout élément intérieur d'un ensemble convexe $\mathcal{C}$ (non réduit à un sous-ensemble d'un sous-espace à une dimension de $\mathcal{E}$) peut s'écrire d'une infinité de façons comme somme pondérée d'éléments extrémaux.

c. Montrer que les opérateurs densité d'un système quantique forment un ensemble convexe dont les états purs sont les éléments extrémaux. Ainsi peut s'interpréter la non-unicité de la caractérisation d'un opérateur densité comme mélange d'états — sauf justement pour les états purs.

1.27 Dans un espace de Hilbert $\mathcal{H}$ de dimension N, on définit un opérateur A par son action sur les vecteurs d'une base orthonormée $\{\, u_k \mid k = 1, \ldots, N \,\}$:

$$A|u_k\rangle = \sum_{q=0}^{N-1} \alpha_q |u_{k+q \pmod N}\rangle \,,$$

où les coefficients α sont réels et donc l'opérateur A hermitique. On définit aussi l'opérateur auxiliaire R :

$$R|u_k\rangle = \begin{cases} |u_{k+1}\rangle & \text{si } k = 1, \ldots, N-1, \\ |u_1\rangle & \text{si } k = N. \end{cases}$$

a. Expliciter les matrices représentatives de A et R dans la base $\{u_k\}$.

b. Montrer que R est unitaire, et que $R^N = I$.

c. Montrer qu A et R commutent, et que l'on peut exprimer A sous la forme d'un polynôme en R et $R^\dagger$.

d. Montrer que $\mathrm{Dét}(\lambda \mathsf{I} - \mathsf{R}) = \lambda^N - 1$. En déduire que les valeurs propres de R sont les N racines N-èmes de l'identité et établir la forme de ses vecteurs propres :

$$|v_p\rangle = \sum_{k=0}^{N-1} e^{ipk\frac{2\pi}{N}} |u_k\rangle \,.$$

e. En déduire les valeurs propres de A.

Nous verrons plus loin tout l'intérêt physique de tels opérateurs (chapitre 2, sections 6 et 7).

1.28 Pour trois opérateurs A, B, C quelconques, démontrer l'identité de Jacobi :

$$[A,[B,C]] + [B,[C,A]] + [C,[A,B]] = 0 \,.$$

1.29 Soit un opérateur hermitique $A(\lambda)$ dépendant d'un paramètre réel λ. Notons $u_k(\lambda)$ et $a_k(\lambda)$ ses vecteurs et valeurs propres :

$$A(\lambda)\, u_k(\lambda) = a_k(\lambda)\, u_k(\lambda) \,.$$

Montrer que :

$$\frac{\mathrm{d}a_k}{\mathrm{d}\lambda} = \left\langle \frac{\partial A}{\partial \lambda} \right\rangle_{u_k(\lambda)} .$$

(En d'autres termes, la dérivée d'une valeur propre de A se calcule en prenant la valeur moyenne de l'opérateur dérivé de A, et n'exige pas la connaissance du vecteur dérivé $\mathrm{d}u_k/\mathrm{d}\lambda$.)

Ce résultat très utile en théorie quantique, y est connu sous le nom de *formule de Hellmann-Feynman.*

1.30 Soient deux opérateurs linéaires A et B dans un espace de Hilbert (supposé de dimension finie). On s'intéresse à l'opérateur défini par

$$C(A,B,\lambda) = \exp(\lambda A)\, B\, \exp(-\lambda A)\,, \qquad \lambda \in \mathbb{C}\,.$$

a. Écrivant $C(A,B,\lambda)$ sous forme du développement en série

$$C(A,B,\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n(A,B)\,\lambda^n\,,$$

déterminer d'abord l'opérateur C_0 (prendre $\lambda = 0$). Puis, dérivant une fois par rapport au paramètre λ, et en prenant $\lambda = 0$, établir la relation $C_1 = [A,B]$. En recommençant l'opération, établir la relation de récurrence entre les opérateurs C_n :

$$C_n = \frac{1}{n}\,[A, C_{n-1}]\,.$$

En déduire la formule souvent dite "de Baker-Campbell-Hausdorff" :

$$\begin{aligned}\exp(\lambda A)\, B\, \exp(-\lambda A) =& B + \lambda[A,B] + \frac{\lambda^2}{2}[A,[A,B]] + \cdots \\ & \cdots + \frac{\lambda^n}{n!}\underbrace{[A,[A,\ldots A,[A}_{n \text{ fois}},B]]\ldots] + \cdots\,.\end{aligned}$$

b. Appliquer la formule précédente avec

$$\mathsf{A} = \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}\,, \quad \text{et} \quad \mathsf{B} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\,.$$

Retrouver le même résultat en calculant d'abord explicitement l'opérateur $\exp(\lambda\mathsf{A})$.

c. Dans le cas où $[A,B]$ commute avec A et B, montrer que

$$\exp A\, \exp B = \exp\left(A + B + \tfrac{1}{2}[A,B]\right)\,.$$

On pourra considérer l'opérateur $V(\lambda) = \exp(\lambda A)\exp(\lambda B)$ et montrer qu'il obéit à l'équation différentielle $\mathrm{d}V/\mathrm{d}\lambda = \big(A + B + \lambda[A,B]\big)V$ dont on montrera qu'elle peut être intégrée "comme si" V était une fonction à valeurs numériques.

1.31 Soient A et B deux opérateurs hermitiques dans un espace de Hilbert $\mathcal{H}$ représentant deux grandeurs physiques.

a. Montrer que si A et B sont compatibles, alors deux fonctions quelconques $f(A)$ et $g(B)$ le sont aussi, c'est-à-dire que $[A,B] = 0 \Rightarrow [f(A), g(B)] = 0$.

b. Montrer que la réciproque est fausse, en construisant des exemples *simples* d'opérateurs A et B et de fonctions f et g tels que $[A,B] \neq 0$ *et* $[f(A), g(B)] = 0$. Indications :

— prendre $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$, $\mathsf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, $\mathsf{B} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$; calculer A^2 et B^2 ;

— prendre $\mathcal{H} = \mathbb{C}^3$, $\mathsf{A} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \pi \\ 0 & -\pi & 0 \end{pmatrix}$, $\mathsf{B} = \begin{pmatrix} 0 & -\pi & 0 \\ \pi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$; calculer $\exp\mathsf{A}$ et $\exp\mathsf{B}$. Calculer également $\exp(\mathsf{A}+\mathsf{B})$ et comparer à $\exp\mathsf{A}\,\exp\mathsf{B}$.

c. Démontrer que si $[A,B] \neq 0$ et $[f(A), g(B)] = 0$, alors l'un au moins des deux opérateurs $f(A)$ et $g(B)$ est dégénéré (c'est-à-dire a plusieurs valeurs propres identiques). En déduire que si pour deux opérateurs A et B et deux fonctions *monotones* f et g l'on a $[f(A), g(B)] = 0$, alors $[A,B] = 0$.

1.32 On considère l'opérateur $\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{n}}$ dans $\mathcal{H}=\mathbb{C}^2$ où les σ_k sont les matrices de Pauli et $\hat{\mathbf{n}}$ un vecteur unitaire de $\mathbb{R}^3$ (voir exercice **1.22**).

a. Calculer $\exp(i\pi\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{n}})$ et $\exp(2i\pi\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{n}})$.

b. Soient 3 vecteurs unitaires $\hat{\mathbf{m}}$, $\hat{\mathbf{n}}$, $\hat{\mathbf{p}}$ tels que $\hat{\mathbf{p}}=\hat{\mathbf{m}}+\hat{\mathbf{n}}$ (dans quelles conditions peut-on avoir une telle configuration ?). Soient les opérateurs $\mathsf{A}=i\pi\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{m}}$, $\mathsf{B}=i\pi\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{n}}$, et $\mathsf{C}=i\pi\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}=\mathsf{A}+\mathsf{B}$. Calculer $\exp\mathsf{A}$, $\exp\mathsf{B}$ et $\exp\mathsf{C}=\exp(\mathsf{A}+\mathsf{B})$. Calculer $[\mathsf{A},\mathsf{B}]$. Comparer $\exp\mathsf{A}\exp\mathsf{B}$, $\exp\mathsf{B}\exp\mathsf{A}$ et $\exp(\mathsf{A}+\mathsf{B})$. Commenter.

1.33 Montrer que l'inégalité de Heisenberg (1.7.14) est saturée (elle devient une égalité) pour les seuls états définis par la propriété : $(A_0+i\lambda B_0)w_\lambda=0$, avec $\lambda\in\mathbb{R}$.

1.34 On appelle *anti-commutateur* de deux opérateurs A et B l'opérateur $\{A,B\}:=AB+BA$. Démontrer l'inégalité de Heisenberg généralisée :

$$\Delta_v A\,\Delta_v B\geq\tfrac{1}{2}\left(\left|\langle[A,B]\rangle_v\right|^2+\left|\langle\{A,B\}\rangle_v\right|^2\right)^{1/2}.$$

1.35 Peut-on trouver dans un espace de Hilbert de dimension finie deux opérateurs A et B tels que :

a. $[A,B]=I$ (indication : évaluer la trace des deux membres) ;

b. $\{A,B\}=I$, où $\{A,B\}:=AB+BA$ est l'anticommutateur de A et B.

1.36 On considère les applications suivantes, dont on vérifiera qu'elles ne sont pas linéaires :

i) dans $\mathcal{H}=\mathbb{C}^2$, $u=(c_1,c_2)\longrightarrow T(u)=\left(\dfrac{\overline{c_1}\,\overline{c_2}}{c_1},-\dfrac{\overline{c_1}\,\overline{c_2}}{c_2}\right)$;

ii) dans $\mathcal{H}=\mathbb{C}^3$, $u=(c_1,c_2,c_3)\longrightarrow T(u)=\left(\dfrac{|c_1c_2c_3|}{c_2c_3},\dfrac{|c_1c_2c_3|}{c_3c_1},\dfrac{|c_1c_2c_3|}{c_1c_2}\right)$;

iii) dans $\mathcal{H}=\mathbb{C}^2$, $u=(c_1,c_2)\longrightarrow T(u)=\left(\left|\dfrac{c_1}{c_2}\right|c_2,\left|\dfrac{c_2}{c_1}\right|c_1\right)$.

Montrer qu'elles satisfont l'hypothèse du théorème de Wigner (module des produits scalaires invariant) et, pour chacune, construire une application unitaire ou antiunitaire équivalente.

1.37 Soit dans $\mathcal{H}=\mathbb{C}^N$ un vecteur v de composantes $(c_1,c_2,\ldots,c_N)$. On considère le vecteur $T(v)=(d_1,d_2,\ldots,d_N)$, défini par $d_k=(\gamma/\gamma')(c_k)^2$ avec $\gamma=\left(\sum_k|c_k|^2\right)^{1/2}$ et $\gamma'=\left(\sum_k|c_k|^4\right)^{1/2}$.

a. L'application T est-elle linéaire ?

b. Conserve-t-elle la norme ?

c. Le théorème de Wigner est-il contredit ?

1.38 Soient $\mathcal{H}$ (de dimension N) et $\mathcal{H}'$ (de dimension N') deux espaces de Hilbert, et $\mathcal{H}\otimes\mathcal{H}'$ (de dimension NN') leur produit tensoriel. On s'intéresse à l'ensemble des vecteurs factorisés, $\mathcal{F}=\{\,v\otimes v'\mid v\in\mathcal{H},v'\in\mathcal{H}'\,\}$. L'espace $\mathcal{H}$ sera rapporté à une base orthonormée $\mathcal{B}=\{\,u_n\mid n=1,\ldots,N\,\}$, l'espace $\mathcal{H}'$ à une base $\mathcal{B}'=\{\,v'_p\mid p=1,\ldots,N'\,\}$, et $\mathcal{H}\otimes\mathcal{H}'$ à la base $\mathcal{B}\otimes\mathcal{B}'=\{\,u_n\otimes u'_p\mid n=1,\ldots,N,\ p=1,\ldots,N'\,\}$. Si $v=\sum_n c_n\,u_n$ et $v'=\sum_p c'_p\,u'_p$, alors $v\otimes v'=\sum_{n,p}C_{np}\,u_n\otimes u'_p$ avec $C_{np}=c_nc'_p$.

a. On considère d'abord le cas $N=N'=2$. Montrer que les 4 coefficients C_{np} $(n=1,2,\ p=1,2)$ obéissent à la relation $C_{11}C_{22}=C_{12}C_{21}$. Montrer ensuite que c'est la seule relation entre ces coefficients. À cette fin, on posera $\gamma_n=\ln c_n$, $\gamma'_p=\ln c'_p$, $\Gamma_{np}=\ln C_{np}$ et l'on montrera que le système de 4 équations linéaires liant les composantes γ_n et γ'_p aux composantes Γ_{np} est de rang 3. L'ensemble $\mathcal{F}\subset\mathcal{H}\otimes\mathcal{H}'$ est donc une variété de dimension 3 — un cône (puisque si $\omega\in\mathcal{F}$, alors $\lambda\omega\in\mathcal{F}$ pour tout $\lambda\in\mathbb{C}$) hyperbolique (puisque les intersections de $\mathcal{F}$ par des biplans de $\mathcal{H}\otimes\mathcal{H}'$ sont des hyperboles).

b. Dans le cas général (N, N' quelconques), montrer que $\mathcal{F}$ est une variété de dimension $d(N, N') = N + N' - 1$. On pourra procéder par récurrence sur N (par exemple), en montrant que, si N augmente d'une unité, les vecteurs de $\mathcal{F}$ acquièrent N' nouvelles composantes liées par $(N' - 1)$ relations.

1.39 Soient A et A' deux opérateurs hermitiques dans les espaces de Hilbert $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}'$. Soient $\{a_k\}$ et $\{u_k\}$ (resp. $\{a'_k\}$ et $\{u'_k\}$) les valeurs propres et vecteurs propres de A (resp. A').

a. Quels sont les vecteurs propres et les valeurs propres de $A \otimes A'$ dans $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$?

b. Quels sont les vecteurs propres et valeurs propres de $A \otimes I' + I \otimes A'$ dans $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$?

c. Montrer que $\exp(A \otimes I' + I \otimes A') = \exp(A) \otimes \exp(A')$.

1.40 Soit $\mathcal{E}$ l'ensemble des couples de fonctions de carré sommable du type

$$\varphi(x) = \big(\varphi_1(x), \varphi_2(x)\big) .$$

a. Montrer que la définition du produit intérieur suivante :

$$(\psi, \varphi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \left[\overline{\psi_1(x)}\, \varphi_1(x) + \overline{\psi_2(x)}\, \varphi_2(x)\right] ,$$

munit $\mathcal{E}$ d'une structure d'espace de Hilbert.

b. Montrer que $\mathcal{E} = \mathcal{H}_2 \otimes \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$, où $\mathcal{H}_2$ est l'espace de Hilbert standard à deux dimensions et $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ l'espace des fonctions de carré sommable (voir section 1).

1.41 Nous avons vu que toute matrice de dimension $N \times N'$ peut être pseudo-diagonalisée par deux transformations unitaires U et U' : $\mathsf{C} = \mathsf{U}\mathcal{D}\mathsf{U}'^{\dagger}$, où $\mathcal{D}$ est pseudo-diagonale.

Dans la mesure où cette propriété peut être étendue aux opérateurs de l'espace de Hilbert, montrer que l'on peut immédiatement généraliser la décomposition polaire, exercice **1.9**, à un opérateur C quelconque.

1.42 Soient deux espaces de Hilbert $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}'$ de dimensions 2 et 3 respectivement, munis de deux bases orthonormées $\{u_1, u_2\}$ et $\{u'_1, u'_2, u'_3\}$. On considère, dans $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$, le vecteur

$$\omega = u_1 \otimes u'_2 + u_1 \otimes u'_3 - u_2 \otimes u'_1 + u_2 \otimes u'_3 .$$

a. Écrire la matrice C des composantes de ω dans la base constituée des vecteurs $\{\, u_i \otimes u'_j \mid i \in (1,2),\, j \in (1,2,3)\}$.

b. Diagonaliser les matrices $\mathsf{C}^{\dagger}\mathsf{C}$ et $\mathsf{C}\mathsf{C}^{\dagger}$. En déduire la décomposition de Schmidt de ω.

1.43 Soient deux espaces de Hilbert $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}'$ de dimension 2 munis de deux bases orthonormées $\{u_1, u_2\}$ et $\{u'_1, u'_2\}$ respectivement. On considère dans $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$ le vecteur

$$\omega := d_1\, u_1 \otimes u'_1 + d_2\, u_2 \otimes u'_2 ,$$

écrit d'emblée sous la forme diagonale de Schmidt. On cherche deux nouvelles bases $\{v_1, v_2\}$ et $\{v'_1, v'_2\}$ obtenues à partir des premières par deux transformations unitaires U et U' de façon que le vecteur ω s'y exprime encore sous une forme diagonale. Montrer que de telles bases n'existent que si $d_1 = d_2$.

1.44 Soient deux espaces de Hilbert $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}'$ de dimension 2, et $\{u_1, u_2\}$ et $\{u'_1, u'_2\}$ deux bases orthonormées dans $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}'$ respectivement. On considère dans $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$ le vecteur normé

$$\omega = \alpha\, u_1 \otimes u'_1 + \frac{\beta}{\sqrt{2}}(u_1 \otimes u'_2 + u_2 \otimes u'_1) ,$$

représentant un état du système $S\&S'$.

a. Exprimer dans la base $\{u_1, u_2\}$ la matrice de l'opérateur densité réduit ρ^S dans $\mathcal{H}$.

b. Calculer les valeurs propres de ρ^S. En déduire le degré d'implexité δ de l'état ω en fonction de α. Vérifier le résultat sur les cas particuliers $\alpha = 1$ et $\alpha = 0$.

1.45 Soit ρ^S un opérateur densité défini sur un espace de Hilbert $\mathcal{H}$. Montrer que l'on peut toujours considérer un espace de Hilbert $\mathcal{H}'$ et un vecteur d'état $\omega \in \mathcal{H} \otimes \mathcal{H}'$ tels que ρ^S soit l'opérateur densité réduit dans $\mathcal{H}$ de $\rho = |\omega\rangle\langle\omega|$.

1.46 On peut trouver une condition suffisante — et nécessaire — pour que la tridécomposition de Schmidt existe. Soient $\{\, u_k \otimes u'_n \otimes u''_p \mid 1 \leq k \leq N,\ 1 \leq n \leq N',\ 1 \leq p \leq N'' \,\}$ une base de l'espace $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}' \otimes \mathcal{H}''$ — on supposera $N < N', N''$ —, et ω un vecteur de cet espace. Montrer que si les N contractions de ω sur les vecteurs de base u_k de $\mathcal{H}$ — soient (ω, u_k) — conduisent à un vecteur d'état de $\mathcal{H}' \otimes \mathcal{H}''$ d'implexité nulle alors il existe une décomposition de Schmidt pour le vecteur ω. On pourra, pour ce faire, utiliser la propriété de décomposition de Schmidt du vecteur ω considéré comme élément de l'espace $\mathcal{H} \otimes (\mathcal{H}' \otimes \mathcal{H}'')$.

[D'après A. K. Pati, "Existence of the Schmidt decomposition for tripartite systems," *Phys. Lett.* **A238** (2000), 118.]

1.47 Soient deux quantons identiques, ayant un espace des états $\mathcal{H}$, et soit $\mathfrak{H} = \mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$ l'espace des états de ce système. Pour deux vecteurs d'états normés $v, v' \in \mathcal{H}$, on considère le vecteur d'état $\omega = \alpha\, v \otimes v' + \beta\, v' \otimes v \in \mathfrak{H}$.

a. Exprimer la condition de normalisation du vecteur ω (on suppose $v, v' \neq 0$ en général).

b. On considère une grandeur physique additive du système : $A_{\text{tot}} = A \otimes I + I \otimes A$. Calculer la valeur moyenne $\langle A_{\text{tot}} \rangle_\omega$ et montrer qu'elle fait intervenir, outre les valeurs moyennes individuelles $\langle A \rangle_v$ et $\langle A \rangle_{v'}$, le terme "mixte" (v, Av'). En déduire que les états v correspondants à diverses valeurs de α et β ne sont pas physiquement identiques et ne peuvent être tous admis.

c. Appliquer le calcul précédent au cas de deux fermions ou de deux bosons et montrer que les valeurs moyennes correspondantes de la grandeur A_{tot} sont les mêmes pour deux fermions, deux bosons ou deux quantons différents.

1.48 On considère le groupe des permutations de 3 objets :
l'identité, $I = \left(\begin{smallmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{smallmatrix}\right)$;
les permutations circulaires, $C_+ = \left(\begin{smallmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{smallmatrix}\right)$, $C_- = \left(\begin{smallmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{smallmatrix}\right)$;
et les transpositions, $T_1 = \left(\begin{smallmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{smallmatrix}\right)$, $T_2 = \left(\begin{smallmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{smallmatrix}\right)$, $T_3 = \left(\begin{smallmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{smallmatrix}\right)$.

a. Montrer que deux transpositions, par exemple T_1 et T_2, suffisent à engendrer le groupe, et écrire toutes les permutations en termes de ces deux-là.

b. Expliciter la forme des projecteurs $\Pi_\pm$ sur les espaces symétriques et antisymétriques $\mathfrak{H}_+$ et $\mathfrak{H}_-$ dans le cas des 3 quantons.

c. Si les espaces individuels $\mathcal{H}$ ont pour dimension N, quelles sont les dimensions de $\mathfrak{H}_+$ et $\mathfrak{H}_-$?

1.49 Soient $\mathcal{N}$ quantons identiques. Si leurs espaces des états individuels $\mathcal{H}$ ont pour dimension N, quelles sont les dimensions des espaces collectifs $\mathfrak{H}_+$ (cas des bosons) et $\mathfrak{H}_-$ (cas des fermions) ?

Chapitre 2

Systèmes d'ordre fini

1 Modélisations d'ordre fini

Nous verrons dans les chapitres suivants que la description complète d'un quanton, même isolé, ne peut se faire que dans un espace de Hilbert des états de dimension infinie. Les opérateurs qui y décrivent les grandeurs physiques sont alors en général plus délicats à manipuler que dans un espace de dimension finie, où l'on se ramène aisément à de simples calculs d'algèbre matricielle par un choix de base. En dimension infinie, par exemple, la diagonalisation d'un opérateur, qui fournit les valeurs propres de la grandeur physique considérée, ne peut se faire par le calcul du déterminant de la matrice associée à l'opérateur — matrice inexistante. Ces valeurs propres sont d'ailleurs en nombre infini, leur ensemble pouvant être aussi bien discret (dénombrable) que continu, ou les deux à la fois, ce qui montre bien la complexité du problème.

Aussi, pour ne pas laisser cette complexité formelle occulter les aspects conceptuels essentiels d'un traitement quantique, allons-nous nous intéresser dans ce chapitre à des situations particulières où l'espace des états du système est considéré comme étant de dimension finie, N ; nous dirons du système ainsi étudié qu'il est "d'ordre N".

Le plus souvent, l'utilisation d'une description d'ordre N relève d'une technique d'approximation, grossière mais éclairante, par laquelle on remplace l'espace de Hilbert véritable $\mathcal{H}$ (de dimension en général infinie) par l'un de ses sous-espaces h_N, de dimension finie. Il arrive en effet que des considérations heuristiques permettent de penser qu'un état d'intérêt particulier (l'état fondamental par exemple), appartient pour l'essentiel à un tel sous-espace, engendré par N vecteurs connus d'interprétation physique simple. On veut dire par là que le vecteur d'état en question est très proche de sa projection sur le sous-espace h_N (figure **2.1**).

La situation physique est au fond tout à fait comparable à celle qui prévaut souvent en mécanique classique et permet de décrire approximativement un mouvement dans l'espace à trois dimensions par un mouvement dans un plan ou sur une ligne. Ainsi l'ensemble des planètes du système solaire ont-elles leurs trajectoires à peu près contenues dans un même plan (celui de l'écliptique), ce qui permet une description bidimensionnelle utile du système solaire — les écarts à une telle analyse étant considérés et étudiés comme des corrections

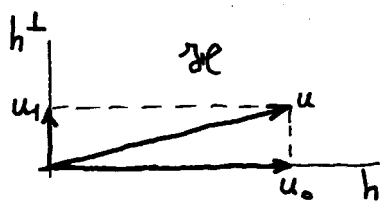


FIG. 2.1 – **Projection**
Dans l'espace de Hilbert $\mathcal{H}$, le vecteur u est approximativement contenu dans le sous-espace h ; ceci veut dire que sa composante u_0 sur le sous-espace h est beaucoup plus petite que sa composante u_1 sur le sous-espace orthogonal $h^\perp$.

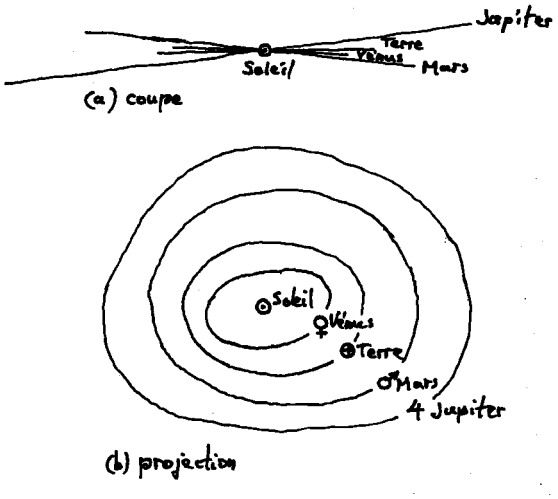


FIG. 2.2 – **Le système solaire**
Les orbites des planètes du système solaire sont à peu près contenues dans un même plan (a) ce qui permet de les décrire par leurs projections sur ce plan (b).

(figure **2.2**).

La notion de projection permet d'approximer les vecteurs (états) et les opérateurs (grandeurs), définis dans l'espace $\mathcal{H}$, par leurs "restrictions" au sous-espace h_N de dimension finie (exercices **2.1** et **2.2**). Les opérateurs peuvent alors être représentés par des matrices, dès lors qu'un choix de base a été fait, et les techniques matricielles usuelles sont applicables. En particulier, la recherche des valeurs propres, ou diagonalisation, d'un tel opérateur, se fait en calculant son polynôme caractéristique, défini par un simple déterminant. Les valeurs propres, racines de ce polynôme, qui fournissent une approximation du spectre de l'opérateur, sont évidemment discrètes, en nombre fini, à savoir N (nonobstant des coïncidences éventuelles en cas de dégénérescence).

C'est d'ailleurs en invoquant la réciproque de cette assertion que l'on peut parfois se convaincre qu'il est possible de décrire approximativement un système quantique par un modèle d'ordre N. Telle est la situation lorsque l'on a de bonnes raisons physiques, théoriques ou expérimentales, de ne s'intéresser qu'à N

valeurs propres d'une propriété physique (les plus importantes, ou les plus accessibles, etc.). Le sous-espace h_N sera alors engendré par les N vecteurs propres correspondants. L'énergie fournit l'exemple-type d'une propriété pour laquelle se produit cette situation, comme ce chapitre va le montrer.

Il existe un autre cas où l'on utilise des modèles d'ordre fini, non plus cette fois-ci comme description approchée d'un système, mais comme description exacte de certains aspects du système. Il arrive en effet que l'espace des états $\mathcal{H}$ se présente comme un produit tensoriel $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ (chapitre 1, section 9) où $\mathcal{H}_2$ est de dimension finie. Si l'on s'intéresse à des grandeurs physiques n'opérant que dans $\mathcal{H}_2$, c'est-à-dire trivialement dans $\mathcal{H}_1$ (du type $I_1 \otimes A_2$), toute la discussion peut être menée dans l'espace $\mathcal{H}_2$. Tel peut être le cas lorsque l'on s'intéresse au spin d'un quanton. Un quanton de spin s possède $2s+1$ états de spin (*Rudiments*, chapitre 2, section 3, et cet ouvrage, chapitre 7, section 9) ; c'est donc dans un espace de Hilbert de dimension finie, l'espace des états de spin, que sont définies les grandeurs physiques liées au spin. Pour peu que ces grandeurs soient découplées des autres grandeurs physiques (liées à son comportement spatial par exemple), il suffira de travailler dans cet espace de dimension finie ; il en va ainsi lorsque l'on étudie l'interaction du moment magnétique d'un quanton lié à son spin) avec un champ magnétique uniforme (~~voir chapitre 11~~).

2 Le hamiltonien

Nous nous intéressons donc dans la suite de ce chapitre à l'énergie, propriété physique d'importance centrale, tant sur le plan théorique qu'expérimental (après tout, la spectroscopie est toute entière consacrée à sa mesure). L'opérateur hermitique dans l'espace des états qui la représente est couramment appelé "hamiltonien", pour des raisons historiques[1], et noté H. Nous suivrons cette coutume. Supposant connu l'opérateur H, l'une des tâches essentielles de la théorie quantique est de le "diagonaliser", c'est-à-dire de trouver ses valeurs propres $\{E\}$ et ses vecteurs propres $\{u_E\}$ définis par la condition

$$Hu_E = Eu_E \,. \tag{2.2.1}$$

Les diverses valeurs propres de H sont en effet les valeurs numériques que peut prendre l'énergie du système. Les états propres correspondants sont les (seuls) états du système dans lesquels l'énergie a une valeur numérique bien déterminée. Une mesure de l'énergie ne peut ainsi fournir comme résultat que l'une des valeurs propres, et le système est, à l'issue de cette mesure, projeté dans l'état propre u_E correspondant. Nous avons déjà vu (*Rudiments*, chapitres 3 et 5) que les états propres de l'énergie sont également les états stationnaires du système. Ceci donne au hamiltonien un rôle essentiel dans l'analyse de l'évolution temporelle, rôle que nous examinerons au chapitre 3.

Nous allons ici nous intéresser aux systèmes quantiques simplifiés, d'ordre fini, dont l'espace de Hilbert des états h_N est de dimension N *finie*. Le hamiltonien H, dans un tel espace, ne peut évidemment avoir qu'un spectre discret, et même fini, ses valeurs propres étant au nombre de N. C'est pourquoi un tel système est souvent dit "à N niveaux" ; mais une telle terminologie doit être

[1] La théorie quantique a initialement pris appui sur le formalisme de Hamilton de la mécanique classique ; le terme de "hamiltonien" y désigne l'énergie comme fonction des positions et des quantités de mouvement des points matériels (classiques) considérés.

utilisée avec prudence : en effet deux (ou plus) valeurs propres peuvent coïncider (il y a alors dégénérescence). Un système d'ordre 4 par exemple, peut ne sembler avoir que 3 niveaux — jusqu'à ce que l'on comprenne que l'un d'entre eux est double, c'est-à-dire possède un sous-espace propre de dimension 2...

La modélisation par un système d'ordre fini se montre particulièrement utile et féconde lorsque l'on s'intéresse à l'énergie, et ce pour une double raison. D'une part, en tout cas pour les états liés, le spectre en énergie est effectivement discret et donc, a priori, plus facile à décrire par un ensemble fini qu'un spectre essentiellement continu comme celui d'autres grandeurs, telles la position ou la quantité de mouvement. D'autre part, lorsque l'on s'intéresse aux états correspondants aux niveaux d'énergie les plus bas d'un système quantique, et en particulier à son état fondamental, ce qui est en général le premier problème à traiter, il existe souvent de bonnes raisons physiques pour exprimer ces états à partir de quelques états correspondant aux plus bas niveaux d'énergie d'un système plus simple, ce qui définit le sous-espace de dimension finie recherché. En pratique, ces "bonnes raisons" sont conditionnées par le choix d'une base appropriée pour évaluer la matrice représentant le hamiltonien. Les termes diagonaux de cette matrice sont les valeurs moyennes de l'énergie dans les états de la base ; des arguments physiques permettent souvent de comparer les ordres de grandeur de ces énergies et de montrer que certaines d'entre elles, en petit nombre, sont nettement inférieures aux autres. Les états de base correspondants définissent alors le sous-espace auquel on se restreindra pour étudier le système dans une approximation d'ordre fini. On peut donner à cette idée une forme précise en s'appuyant sur le "lemme de diagonalisation approchée" (exercice **1.15**) : si certains éléments de matrice diagonaux du hamiltonien, en nombre N sont nettement inférieurs à tous les autres, alors les N plus petites valeurs propres du hamiltonien sont approximées par les N valeurs propres du hamiltonien restreint au sous-espace de dimension N correspondant. C'est ce résultat mathématique qui justifie les calculs suivants.

Notons enfin qu'en toute généralité, un système quantique, comme nous l'avons vu sur l'exemple du puits plat fini (*Rudiments*, chapitre 6, section 4) montre un spectre en énergie constitué :
— d'une part, d'un spectre discret, formé de valeurs propres dénombrables $\{ E_n \mid n = 1, 2, 3, \dots \}$ correspondant aux états liés du système ;
— d'autre part, d'un spectre continu formé de valeurs propres couvrant une demi-droite, supérieures aux précédentes $\{ E_p \mid p \in \mathbb{R} \}$, et correspondant aux états de diffusion. On conçoit donc que seuls les états liés, et non les états de diffusion, peuvent être approximativement décrits par des modèles d'ordre fini.

Nous allons maintenant étudier divers hamiltoniens d'ordre fini à partir d'exemples concrets empruntés à la physique moléculaire — ou, si l'on préfère, à la chimie quantique.

3 L'ion moléculaire H_2^+

A L'approximation d'ordre 2

L'ion moléculaire H_2^+ est le système formé par deux protons et un électron. C'est un système lié, qui est en un sens l'édifice moléculaire — autrement dit, comprenant plusieurs noyaux atomiques — le plus simple. L'analyser est donc

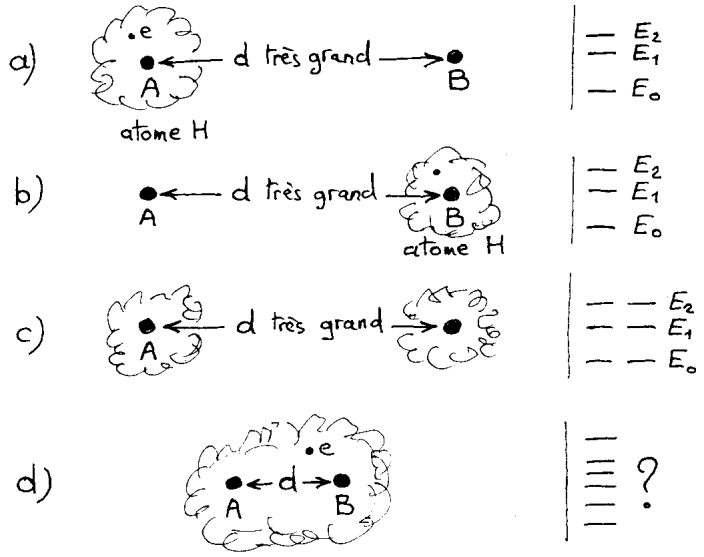


FIG. 2.3 – **L'ion** H_2^+
Lorsque les protons situés en A et B, sont très éloignés, les états stationnaires du système peuvent être obtenus à partir des états atomiques formés en liant l'électron à l'un des protons. On obtient ainsi, (a) et (b), un atome d'hydrogène avec son spectre. Le cas général (c) permet à l'électron d'être dans une superposition de tels états. On retrouve le même spectre, avec une dégénérescence d'ordre 2 pour chaque niveau. Lorsque les protons sont plus proches cependant, (d), les états atomiques n'ont plus de raison d'être stationnaires, et le spectre d'énergie est modifié.

un premier pas vers la compréhension de la liaison chimique. Nous allons voir dans cette section que H_2^+ est descriptible approximativement en termes d'un système d'ordre N fini — le plus élémentaire possible, puisque $N = 2$. Dans ce qui suit, nous ne tiendrons pas compte du spin, d'ailleurs sans effet notable dans le cas de H_2^+.

Supposons pour commencer que nous n'ayions qu'*un* proton, et un électron. Alors ou ce système est lié et forme un atome d'hydrogène, ou il ne l'est pas et l'on a affaire à la diffusion de l'électron par le proton. Autrement dit, il existe bien deux sortes d'états propres de l'énergie :
— les états liés $\{u_0, u_1, \ldots\}$ qui correspondent aux niveaux d'énergie $\{E_0, E_1, \ldots\}$ de l'atome (E_0 est ici le niveau fondamental) ;
— les états de diffusion correspondant au spectre continu d'énergie accessible à l'électron diffusé par le proton.

Considérons le cas de *deux* protons A et B séparés par une distance $d =$ AB très grande. Introduisons alors l'électron (figure **2.3**) et interrogeons-nous sur l'état fondamental de ce système à trois quantons. Dans toute la suite, les protons seront supposés infiniment lourds de façon à pouvoir être considérés comme immobiles. Seule la dynamique de l'électron nous intéresse donc. Il paraît clair que pour maximiser son gain d'énergie potentielle, l'électron a tout intérêt à se lier avec l'un des protons A ou B pour former un atome d'hydrogène dans

son état fondamental. Il y a donc deux tels états, que nous noterons $u_0(\mathrm{A})$ et $u_0(\mathrm{B})$, de même énergie E_0 ; les autres états stationnaires liés du système seraient obtenus de même, notés $u_n(\mathrm{A})$ et $u_n(\mathrm{B})$ et correspondraient à des états excités d'énergie E_n de l'un ou l'autre atome possible. Il est essentiel de noter que le niveau fondamental d'énergie E_0 présente une dégénérescence d'ordre 2. Les états $u_0(\mathrm{A})$ et $u_0(\mathrm{B})$ engendrent tout un sous-espace propre de dimension 2 ; tout vecteur de ce sous-espace, pourvu qu'il soit normé, représente encore un état propre d'énergie E_0 du système. Dans un tel état général, soit

$$v = \alpha\, u_0(\mathrm{A}) + \beta\, u_0(\mathrm{B})\,, \tag{2.3.1}$$

l'électron, bien entendu, n'est plus associé à l'un ou l'autre des protons A et B, mais se trouve pour ainsi dire délocalisé. Nous supposons que les états $u_0(\mathrm{A})$ et $u_0(\mathrm{B})$ sont orthogonaux :

$$\big(u_0(\mathrm{A}), u_0(\mathrm{B})\big) = 0\,, \tag{2.3.2}$$

ce qui veut simplement dire que l'amplitude de probabilité de trouver en A l'électron d'un atome d'hydrogène situé en B est nulle. Une telle assertion est évidemment raisonnable pour autant que la distance d est très grande devant, nous pouvons le préciser maintenant, la taille de l'atome d'hydrogène, soit le rayon de Bohr : $d \gg a_0 \approx 0{,}5\,\text{Å}$. Dans ces conditions, et d'après les principes fondamentaux, les probabilités de localisation en A *ou* en B de l'électron dans l'état v (2.3.1), s'expriment simplement :

$$\begin{cases} \mathcal{P}(\mathrm{A}) = \big|(u_0(\mathrm{A}), v)\big|^2 = |\alpha|^2\,, \\ \mathcal{P}(\mathrm{B}) = \big|(u_0(\mathrm{B}), v)\big|^2 = |\beta|^2\,. \end{cases} \tag{2.3.3}$$

La condition de cohérence sur ces probabilités, $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$, est identique à la condition de normalisation de l'état v. Il y a donc, et c'est bien une caractéristique quantique, tout un espace d'états stationnaires correspondant au niveau fondamental, et pour lesquels, à l'exception de $u_0(\mathrm{A})$ et $u_0(\mathrm{B})$, l'électron n'est *pas* localisé en A ou en B.

Supposons maintenant, que la distance des protons A et B soit réduite, de façon à ne plus être très grande devant le rayon de Bohr. Autrement dit, l'électron "sent" un puits de potentiel coulombien double (figure **2.4**). Dès lors, il n'est plus possible de considérer comme stationnaires les états $u_0(\mathrm{A})$ et $u_0(\mathrm{B})$ correspondant au niveau fondamental de chaque puits séparé. C'est que, par effet tunnel (*Rudiments*, chapitre 6, section 6), l'électron initialement localisé en A (dans l'état $u_0(\mathrm{A})$), pourra se retrouver plus tard en B ! Les états atomiques $u_0(\mathrm{A})$ et $u_0(\mathrm{B})$ n'étant plus stationnaires, ne sont plus des états propres d'énergie, non plus d'ailleurs, et pour les mêmes raisons, que les états $u_n(\mathrm{A})$ et $u_n(\mathrm{B})$. Les états propres d'énergie, et en particulier l'état fondamental, sont donc des combinaisons linéaires plus générales de ces états atomiques :

$$v = \sum_n \big[\alpha_n\, u_n(\mathrm{A}) + \beta_n\, u_n(\mathrm{B})\big] \tag{2.3.4}$$

— auxquels, pour faire bonne mesure, il faudrait d'ailleurs ajouter une combinaison linéaire continue des états de diffusion.

C'est ici qu'intervient l'argument physique déjà évoqué pour réduire l'ordre du système. Si nous nous intéressons à son état fondamental, c'est-à-dire celui

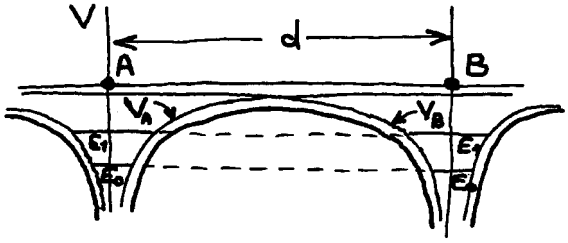


FIG. 2.4 – **Le potentiel coulombien pour l'électron de** H_2^+
Les deux puits de potentiel des protons A et B sont séparés par une "barrière" de hauteur finie. Supposé initialement dans un état lié de l'atome d'hydrogène en A, l'électron peut, par effet tunnel, passer dans l'autre puits. Il n'est pas dans un état stationnaire. Les états et valeurs propres du système, à distance d finie, diffèrent donc de ceux d'un atome d'hydrogène isolé.

d'énergie minimale, il paraît raisonnable de penser qu'il va être construit essentiellement à partir des états atomiques de plus basse énergie. En d'autres termes, il est tout à fait plausible que dans le développement (2.3.4), les coefficients α_n et β_n voient leur valeur diminuer rapidement avec le numéro n du niveau E_n considéré. L'approximation la plus simple consiste donc à ne garder que les termes correspondant au plus bas niveau, soit E_0, et donc aux deux états $u_0(\mathrm{A})$ et $u_0(\mathrm{B})$. Nous faisons donc l'hypothèse qu'un état

$$v = \alpha_0\, u_0(\mathrm{A}) + \beta_0\, u_0(\mathrm{B}) \tag{2.3.5}$$

décrit approximativement l'état fondamental de H_2^+, et allons chercher les coefficients α_0 et β_0 correspondants. Nous avons ainsi restreint l'espace de Hilbert $\mathcal{H}$ de départ au sous-espace h_2 à deux dimensions engendré par $u_0(\mathrm{A})$ et $u_0(\mathrm{B})$. Modifions et simplifions dorénavant la notation, en omettant l'indice "0" et en utilisant le formalisme de Dirac. Nous noterons $|\mathrm{A}\rangle$ et $|\mathrm{B}\rangle$ les deux vecteurs des états fondamentaux atomiques et

$$|v\rangle = \alpha|\mathrm{A}\rangle + \beta|\mathrm{B}\rangle\,, \tag{2.3.6}$$

un vecteur quelconque de h_2. Il s'agit, parmi ces vecteurs, de déterminer celui qui correspond à l'état fondamental de l'ion H_2^+.

B Le hamiltonien et ses valeurs propres

Nous voulons préciser la forme du hamiltonien de l'électron dans l'ion H_2^+ restreint à l'espace à deux dimensions h_2 — opérateur que nous noterons H (sans le distinguer du "vrai" hamiltonien dans $\mathcal{H}$). Le plus naturel est de considérer sa matrice représentative $\mathsf{H}^{\mathcal{B}}$ dans la base $\mathcal{B} = \{|\mathrm{A}\rangle, |\mathrm{B}\rangle\}$. Lorsque la distance d est très grande devant la taille atomique, ces deux états de base sont états propres de H avec la même valeur propre E_0. La matrice $\mathsf{H}^{\mathcal{B}}$ est alors diagonale et multiple de l'identité :

$$\mathsf{H}^{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & E_0 \end{pmatrix}, \qquad d \gg a_0. \tag{2.3.7}$$

Lorsque d, par contre, n'est plus très grande, les états de base, à cause de l'effet tunnel, ne sont plus états propres de H , et la matrice $\mathsf{H}^{\mathcal{B}}$ n'est plus diagonale ! Puisque H est hermitique, ses éléments non-diagonaux sont conjugués. Nous l'écrirons sous la forme :

$$\mathsf{H}^{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} E_0 & F \\ \overline{F} & E_0 \end{pmatrix}, \tag{2.3.8}$$

où F est un nombre complexe, qui dépend évidemment de la distance d ; nous verrons plus loin (section E) dans quelle mesure il est loisible de conserver aux termes diagonaux la même valeur qu'en (2.3.7). Une redéfinition de la phase relative des deux vecteurs de base, qui ne change pas leur signification physique (puisqu'un état est défini par un vecteur à une phase près, voir chapitre 1, section 2), permet de prendre le coefficient F réel, comme il est aisé de le vérifier (exercice **2.3**). La convention usuelle est de le prendre négatif. On écrit donc

$$\mathsf{H}^{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} E_0 & -K \\ -K & E_0 \end{pmatrix}. \tag{2.3.9}$$

La fonction $K(d)$, positive par convention, doit s'annuler à l'infini pour que l'on retrouve la forme diagonale (2.3.7) de $\mathsf{H}^{\mathcal{B}}$:

$$K(d) > 0\,, \qquad K(d) \underset{d\to\infty}{\longrightarrow} 0\,. \tag{2.3.10}$$

Nous ferons l'hypothèse la plus simple selon laquelle $K(d)$ décroît de façon monotone avec d (figure **2.5a**). Nos résultats ci-dessous permettront de conforter cette hypothèse.

Il est aisé maintenant de trouver les valeurs et vecteurs propres de H. Il suffit de former son polynôme caractéristique :

$$\begin{aligned} \text{Dét}(\mathsf{H} - E\,\mathrm{I}) &= \begin{vmatrix} E_0 - E & -K \\ -K & E_0 - E \end{vmatrix}, \\ &= (E_0 - E)^2 - K^2\,. \end{aligned} \tag{2.3.11}$$

Les valeurs propres sont les racines de ce polynôme et se calculent trivialement. On obtient deux valeurs correspondant à un niveau fondamental "f" et un niveau excité "e" :

$$\begin{cases} E_{\mathrm{e}} = E_0 + K\,, \\ E_{\mathrm{f}} = E_0 - K\,. \end{cases} \tag{2.3.12}$$

On voit qu'au lieu d'un niveau double (dégénéré) E_0, nous avons deux niveaux distincts E_{f} et E_{e}. Autrement dit, l'effet tunnel, en "déstationnarisant" les états localisés $|\mathrm{A}\rangle$ et $|\mathrm{B}\rangle$, lève la dégénérescence énergétique. Nous avons déjà étudié ce phénomène (*Rudiments*, chapitre 6, section 6) et montré que l'écart entre les deux niveaux, donné ici d'après (2.3.12) par

$$\delta E = 2K\,, \tag{2.3.13}$$

est lié au module de l'amplitude de transmission par effet tunnel (voir *Rudiments*, équation (6.6.22)),

$$\delta E \;\propto |\mathsf{t}|\,, \tag{2.3.14}$$

et possède un comportement exponentiel en fonction de la distance d (pour l'essentiel — le détail dépend de la forme exacte de la barrière de potentiel), ce qui justifie notre hypothèse.

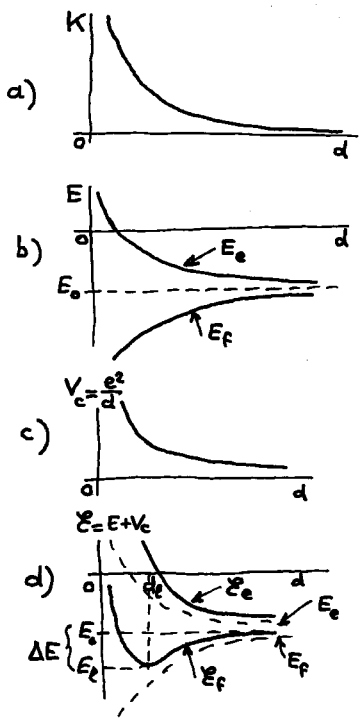


FIG. 2.5 – **Les énergies propres de** H_2^+
a) Comportement du terme non diagonal $K(d)$.
b) Valeurs propres du hamiltonien de l'électron.
c) Terme d'énergie potentielle répulsive entre les protons.
d) Énergies totales des états stationnaires, tenant compte de la répulsion coulombienne.

Apparaît ainsi une valeur propre de l'énergie $E_f = E_0 - K$ *inférieure* à l'énergie E_0 du système à séparation infinie, ou encore, à l'énergie d'un atome d'hydrogène et d'un proton isolé infiniment éloignés. Ainsi, à séparation d finie, le fondamental de l'ion H_2^+ a une énergie inférieure à celle de ses constituants séparés : le système est stable ! On peut dire que la liaison chimique à un électron qui permet l'existence de l'ion moléculaire H_2^+ est "expliquée".

Cependant, comme nous avons supposé la fonction $K(d)$ monotone, il semble que l'énergie du niveau fondamental, $E_f(d)$, est minimale à $d = 0$, et que l'ion H_2^+ trouve son équilibre à séparation nulle... C'est que nous n'avons pas tenu compte de la répulsion coulombienne des deux protons : nous n'avons traité que la dynamique de l'électron. Puisque nous considérons les protons, situés à une distance mutuelle d, comme infiniment lourds et donc immobiles, seule leur énergie potentielle (et non leur énergie cinétique) doit être introduite. En l'ajoutant à l'énergie électronique E_f, l'énergie totale de H_2^+ dans son état fondamental s'écrit :

$$\mathcal{E}_f(d) = E_f(d) + \frac{e^2}{d} \,. \tag{2.3.15}$$

Si la liaison quantique cherche à faire décroître d, la répulsion coulombienne s'y oppose (figure **2.5c**). En définitive, l'énergie totale $\mathcal{E}_f(d)$ passe pas un minimum,

pour une distance d_l (figure **2.5d**). Ces grandeurs donnent l'énergie et la taille de l'ion H_2^+ à l'équilibre. L'énergie de liaison de H_2^+, soit l'énergie à lui fournir pour le "casser" (suivant la réaction $H_2^+ \to H + H^+$) est alors :

$$\Delta E = E_0 - \mathcal{E}_\mathrm{f}(d_\ell) = K(d_\ell) - \frac{e^2}{d_\ell} \,. \tag{2.3.16}$$

Ceci permet d'ailleurs d'évaluer le terme non-diagonal K (exercice **2.4**).

Une façon de comprendre la relation (2.3.15) consiste à l'interpréter comme l'énergie potentielle totale des deux protons à une distance d, somme de deux termes : un potentiel $E_\mathrm{f}(d)$, dû à l'interaction de l'électron avec chaque proton et tenant compte de la dynamique quantique de l'électron, et le potentiel d'interaction coulombienne directe et classique e^2/d. Le terme électronique $E_\mathrm{f}(d)$ correspond à une force effective attractive ; à longue distance il l'emporte sur la répulsion coulombienne — mais lui cède à courte distance. Ces deux forces s'équilibrent pour $d = d_l$ qui définit la configuration stable de H_2^+ (voir figure **2.5d**). Naturellement, le même terme de répulsion coulombienne doit être ajouté à l'énergie de l'état excité pour donner une énergie totale de H_2^+ dans son état excité :

$$\mathcal{E}_\mathrm{e}(d) = E_\mathrm{e}(d) + \frac{e^2}{d} \,. \tag{2.3.17}$$

Ici, les deux termes correspondent à des forces répulsives et l'électron ne peut assurer la stabilité de H_2^+. De façon générale, d'ailleurs, on pourrait inclure d'emblée la répulsion coulombienne des protons en ajoutant au hamiltonien électronique H cette énergie potentielle sous forme d'un opérateur multiple de l'opérateur identité I dans l'espace des états électroniques $\mathcal{H}$, puisqu'aussi bien ce terme ne dépend pas de l'état de l'électron. Le hamiltonien total de H_2^+ s'écrit alors :

$$H_\mathrm{tot} = H + \frac{e^2}{d} I \,. \tag{2.3.18}$$

Il est immédiat (puisque tout vecteur est vecteur propre de I) que ses états propres sont bien ceux de H avec les valeurs propres $\mathcal{E}_\mathrm{f}$ et $\mathcal{E}_\mathrm{e}$, (2.3.15) et (2.3.17).

C Les états propres

Il est possible maintenant d'établir la forme des vecteurs propres. Il y a deux tels vecteurs, $|\mathrm{f}\rangle$ et $|\mathrm{e}\rangle$ correspondant aux deux valeurs propres trouvées E_f et E_e. On les détermine pour qu'ils obéissent aux équations aux valeurs propres

$$\begin{cases} H|\mathrm{e}\rangle = E_\mathrm{e}|\mathrm{e}\rangle \,, \\ H|\mathrm{f}\rangle = E_\mathrm{f}|\mathrm{f}\rangle \,. \end{cases} \tag{2.3.19}$$

La représentation matricielle est ici commode. Pour le fondamental, écrivons ainsi, dans la base $\mathcal{B}$, le vecteur $|\mathrm{f}\rangle = \alpha_\mathrm{f}|\mathrm{A}\rangle + \beta_\mathrm{f}|\mathrm{B}\rangle$ comme matrice colonne :

$$|\mathrm{f}\rangle \coloneqq \begin{pmatrix} \langle \mathrm{A}|\mathrm{f}\rangle \\ \langle \mathrm{B}|\mathrm{f}\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_\mathrm{f} \\ \beta_\mathrm{f} \end{pmatrix} , \tag{2.3.20}$$

d'après la forme générale (2.3.6). On a alors

$$\begin{pmatrix} E_0 & -K \\ -K & E_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_\mathrm{f} \\ \beta_\mathrm{f} \end{pmatrix} = (E_0 - K) \begin{pmatrix} \alpha_\mathrm{f} \\ \beta_\mathrm{f} \end{pmatrix} , \tag{2.3.21}$$

qui se ramène à la seule relation :

$$\alpha_{\rm f} = \beta_{\rm f} \,. \tag{2.3.22}$$

Comme d'habitude, un choix de phase est possible ; nous choisirons $\alpha_{\rm f}$ et $\beta_{\rm f}$ réels positifs. Reste à normer le vecteur $|{\rm f}\rangle$, c'est-à-dire à imposer la condition :

$$|\alpha_{\rm f}|^2 + |\beta_{\rm f}|^2 = 1 \,. \tag{2.3.23}$$

Compte tenu de (2.3.22), il vient tout simplement :

$$\alpha_{\rm f} = \beta_{\rm f} = \tfrac{1}{\sqrt{2}} \,, \tag{2.3.24}$$

si bien que le vecteur d'état du niveau fondamental s'écrit :

$$|{\rm f}\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}|{\rm A}\rangle + \tfrac{1}{\sqrt{2}}|{\rm B}\rangle \,. \tag{2.3.25}$$

On voit que, dans cet état, l'électron n'est localisé ni en A, ni en B. Ses probabilités de localisation en l'un ou l'autre de ces points sont égales :

$$\begin{cases} \mathcal{P}_{\rm f}({\rm A}) = |\langle {\rm A}|{\rm f}\rangle|^2 = \frac{1}{2} \,, \\ \mathcal{P}_{\rm f}({\rm B}) = |\langle {\rm B}|{\rm f}\rangle|^2 = \frac{1}{2} \,, \end{cases} \tag{2.3.26}$$

comme il est naturel, d'après la symétrie du système.

L'autre état stationnaire du système, $|{\rm e}\rangle$, se détermine aussi aisément. En posant

$$|{\rm e}\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_{\rm e} \\ \beta_{\rm e} \end{pmatrix} , \tag{2.3.27}$$

l'équation aux valeurs propres fournit la relation :

$$\alpha_{\rm e} = -\beta_{\rm e} \,. \tag{2.3.28}$$

Moyennant un choix de phase commode et la normalisation, on obtient finalement

$$|{\rm e}\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}|{\rm A}\rangle - \tfrac{1}{\sqrt{2}}|{\rm B}\rangle \,. \tag{2.3.29}$$

Bien que l'état $|{\rm e}\rangle$ soit essentiellement différent de l'état $|{\rm f}\rangle$ (il lui est même orthogonal, comme il se doit et comme on le vérifie immédiatement), il conduit, pour des raisons de symétrie, aux mêmes probabilités de localisation

$$\begin{cases} \mathcal{P}_{\rm e}({\rm A}) = |\langle {\rm A}|{\rm e}\rangle|^2 = \frac{1}{2} \,, \\ \mathcal{P}_{\rm e}({\rm B}) = |\langle {\rm B}|{\rm e}\rangle|^2 = \frac{1}{2} \,. \end{cases} \tag{2.3.30}$$

L'état $|{\rm f}\rangle$ de l'électron, état stationnaire pour lequel l'ion moléculaire H_2^+ est lié, est souvent appelé "état liant". De même l'état $|{\rm e}\rangle$, d'énergie supérieure à l'énergie E_0 des constituants H et H^+ séparés, est appelé "anti-liant".

D Symétrie et parité

Ces remarques sur la symétrie du système peuvent être développées. Considérons l'opération de réflexion par rapport au milieu du segment joignant A et B (figure **2.6**). Cette opération a pour effet d'intervertir les positions occupées par

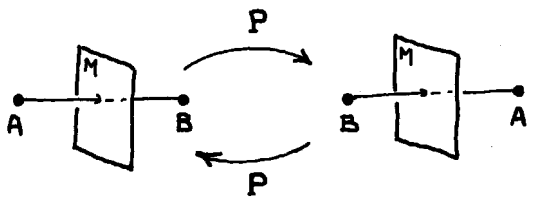


FIG. 2.6 – **Parité**
L'opération de réflexion d'espace, ou parité $\mathfrak{P}$, par rapport au milieu du segment joignant A et B échange ces deux points.

les deux protons. Elle est donc représentée, dans l'espace des états h_2 par un opérateur $\mathfrak{P}$ qui intervertit les deux états atomiques, localisés, de l'électron :

$$\begin{cases} \mathfrak{P}|\mathrm{A}\rangle = |\mathrm{B}\rangle \,, \\ \mathfrak{P}|\mathrm{B}\rangle = |\mathrm{A}\rangle \,. \end{cases} \tag{2.3.31}$$

Cet opérateur $\mathfrak{P}$, qu'on appelle "parité", présente les propriétés à peu près évidentes (exercice **2.5**) suivantes :

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}^\dagger = \mathfrak{P}^{-1} \,. \tag{2.3.32}$$

Il est à la fois unitaire et hermitique. Puisque, en conséquence, son carré est égal à l'identité,

$$\mathfrak{P}^2 = I \tag{2.3.33}$$

(on dit qu'il est "involutif"), ses valeurs propres ne peuvent être que ± 1. En considérant la matrice de $\mathfrak{P}$ dans la base $\mathcal{B}$:

$$\mathsf{P}^{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} , \tag{2.3.34}$$

on vérifie aisément que $\mathfrak{P}$ a les deux valeurs propres :

$$p_\pm = \pm 1 \,, \tag{2.3.35}$$

associées respectivement aux deux vecteurs propres (normés) :

$$|\pm\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}|\mathrm{A}\rangle \pm \tfrac{1}{\sqrt{2}}|\mathrm{B}\rangle \,. \tag{2.3.36}$$

On constate que ces vecteurs coïncident avec les vecteurs propres de H :

$$|+\rangle = |\mathrm{f}\rangle \,, \qquad |-\rangle = |\mathrm{e}\rangle \,. \tag{2.3.37}$$

En effet, l'opérateur $\mathfrak{P}$ commute avec le hamiltonien H :

$$[H, \mathfrak{P}] = 0 \,, \tag{2.3.38}$$

comme on peut le vérifier directement à partir des matrices (2.3.9) et (2.3.34) ; cela découle encore plus rapidement de l'expression :

$$H = E_0 I - K\mathfrak{P} \,. \tag{2.3.39}$$

On retrouve donc bien les résultats généraux du chapitre 1, section 5 : les deux opérateurs H et $\mathfrak{P}$ commutant, ils ont mêmes vecteurs propres. Dans des situations où le hamiltonien H est beaucoup plus compliqué, l'existence d'un opérateur de symétrie tel que la parité $\mathfrak{P}$ commutant avec H, permet souvent de simplifier la diagonalisation de ce dernier.

Les états propres de H étant aussi états propres de $\mathfrak{P}$, sont dits de "parité paire" pour $|\mathrm{f}\rangle = |+\rangle$ et de "parité impaire" pour $|\mathrm{e}\rangle = |-\rangle$.

On peut donner encore une autre écriture du hamiltonien en introduisant les deux opérateurs

$$\Pi_\pm = \tfrac{1}{2}(I \pm \mathfrak{P})\,. \tag{2.3.40}$$

Il est immédiat de vérifier, à cause de (2.3.33), les propriétés :

$$\begin{cases} \Pi_\pm^2 = \Pi_\pm\,, \\ \Pi_+\Pi_- = 0\,. \end{cases} \tag{2.3.41}$$

Les deux opérateurs Π_+ et Π_- sont donc les deux projecteurs (orthogonaux) sur les vecteurs propres $|\pm\rangle$. En les utilisant, le hamiltonien (2.3.39) se réécrit

$$\begin{aligned} H &= (E_0 - K)\,\Pi_+ + (E_0 + K)\,\Pi_- \\ &= E_\mathrm{f}\,\Pi_+ + E_\mathrm{e}\,\Pi_- \\ &= E_\mathrm{f}|+\rangle\langle+| + E_\mathrm{e}|-\rangle\langle-|\,. \end{aligned} \tag{2.3.42}$$

Cette expression met en pleine lumière la décomposition spectrale de H : on y voit ses valeurs propres E_f et E_e associées respectivement aux vecteurs propres $|+\rangle$ et $|-\rangle$.

E Raffinements du modèle

Il faut, pour conclure, indiquer que notre modèle de H_2^+ est assez grossier et que, même s'il explique correctement l'essence du phénomène étudié, il présente deux défauts, dans le cadre même de l'approximation par un système d'ordre deux.

En premier lieu, nous avons introduit des éléments non-diagonaux de H dans la base $\mathcal{B}$,

$$\langle \mathrm{A}|H|\mathrm{B}\rangle = \langle \mathrm{B}|H|\mathrm{A}\rangle = -K(d)\,, \tag{2.3.43}$$

et avons, à juste titre, insisté sur leur dépendance par rapport à la distance d qui sépare les protons A et B. Mais nous avons maintenu la valeur E_0 pour les éléments diagonaux, supposant donc que l'on puisse écrire :

$$\langle \mathrm{A}|H|\mathrm{A}\rangle = \langle \mathrm{B}|H|\mathrm{B}\rangle \stackrel{?}{=} E_0\,, \tag{2.3.44}$$

ce qui n'est certainement pas exact. En effet, le hamiltonien H de l'électron, classiquement en tout cas, comprend l'énergie cinétique de l'électron et ses énergies potentielles d'interaction avec les deux protons. On verra qu'une telle expression, en condensé

$$H = T + V_\mathrm{A} + V_\mathrm{B}\,, \tag{2.3.45}$$

reste valable en théorie quantique (T, V_A et V_B étant des opérateurs convenables). Or un élément de matrice diagonal de H s'écrit alors, par exemple pour $|\mathrm{A}\rangle$:

$$\langle \mathrm{A}|H|\mathrm{A}\rangle = \langle \mathrm{A}|T + V_\mathrm{A} + V_\mathrm{B}|\mathrm{A}\rangle\,. \tag{2.3.46}$$

On reconnaît dans $T + V_{\rm A}$ le hamiltonien d'un simple atome d'hydrogène en A et l'on a bien, puisque $|{\rm A}\rangle$ est l'état fondamental, d'énergie E_0, d'un tel atome :

$$\langle {\rm A}|T + V_{\rm A}|{\rm A}\rangle = E_0 \,. \tag{2.3.47}$$

Mais il reste à tenir compte du terme $\langle {\rm A}|V_N|{\rm A}\rangle$ qui représente l'énergie potentielle moyenne de l'électron de l'atome A par rapport au proton B distant de d. Si ce terme est nul pour $d \to \infty$, il ne l'est certainement pas à d fini et dépend de d ; cependant, puisque $V_{\rm B}$ est un potentiel coulombien attractif, ce terme est certainement négatif. On peut donc écrire

$$\langle {\rm A}|V_{\rm B}|{\rm A}\rangle \coloneqq -G(d) \,, \qquad \text{avec } G(d) > 0 \,, \tag{2.3.48}$$

où la fonction $G(d)$ est sans doute monotone, décroissante comme $K(d)$. Le terme diagonal de H (2.3.46) s'écrit donc :

$$E'_0(d) = \langle {\rm A}|H|{\rm A}\rangle = E_0 - G(d) \,, \tag{2.3.49}$$

et il en va de même pour $\langle {\rm B}|H|{\rm B}\rangle$. En conséquence, il faut remplacer dans les expressions précédentes, telles que (2.3.12), E_0 par E'_0. Ainsi l'énergie du fondamental doit-elle s'écrire :

$$E_{\rm f}(d) = E'_0(d) - K(d) = E_0 - G(d) - K(d) \,. \tag{2.3.50}$$

Puisque $G > 0$,l'énergie du fondamental $E_{\rm f}$ est encore plus basse que nous ne le pensions, ce qui ne fait que renforcer nos conclusions quant à la stabilité de H_2^+. Comme ci-dessus, la répulsion coulombienne entre les protons s'oppose à leur rapprochement et il existe toujours un état d'équilibre pour une distance d_l, l'énergie de liaison valant (au lieu de (2.3.16))

$$\Delta E = K(d_l) + G(d_l) - \frac{e^2}{d_l} \,. \tag{2.3.51}$$

Mais nous ne sommes pas au bout de nos peines... C'est que tous nos raisonnements ont été conduits dans l'hypothèse que les états atomiques $|{\rm A}\rangle$ et $|{\rm B}\rangle$ sont orthogonaux. Ceci, qui est certainement vrai pour d infini, ne l'est qu'approximativement pour d grand et devient carrément faux pour d comparable à, ou petit devant a_0. On le voit clairement à la limite où $d = 0$, puisqu'alors les états $|{\rm A}\rangle$ et $|{\rm B}\rangle$ coïncident, de sorte que :

$$\langle {\rm A}|{\rm B}\rangle = 1 \,, \qquad \text{pour } d = 0 \,. \tag{2.3.52}$$

En vérité, dans l'état atomique $|{\rm A}\rangle$, l'électron a son amplitude de probabilité de localisation répartie dans l'espace autour de A, avec une échelle caractéristique de l'ordre de a_0, de sorte que cette amplitude recouvre partiellement celle de localisation autour de B, dès lors que $d \approx a_0$. Nous poserons :

$$\langle {\rm A}|{\rm B}\rangle \coloneqq S(d) \,, \tag{2.3.53}$$

où S est une fonction, dont on va montrer (section F) qu'elle est positive et monotonément décroissante. Il nous faut donc diagonaliser H connaissant ses éléments de matrice dans une base non-orthogonale... C'est là, en général, une tâche délicate. Heureusement, les arguments de symétrie du paragraphe

précédent valent toujours, et nous garantissent que les états propres de H sont ceux de $\mathfrak{P}$, à savoir les combinaisons paire et impaire de $|\mathrm{A}\rangle$ et $|\mathrm{B}\rangle$. Il convient cependant de prendre garde à leur normalisation, à cause de (2.3.53). On doit alors écrire pour les vecteurs normés :

$$\begin{cases} |\mathrm{e}\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \big(|\mathrm{A}\rangle - |\mathrm{B}\rangle\big) , \\ |\mathrm{f}\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \big(|\mathrm{A}\rangle + |\mathrm{B}\rangle\big) . \end{cases} \tag{2.3.54}$$

On le vérifie et on établit (exercice **2.6**) que H est bien diagonal dans cette base ; ses valeurs propres deviennent :

$$\begin{cases} E_\mathrm{e} = \dfrac{E'_0 - K}{1-S} = \dfrac{E_0 - G + K}{1-S} , \\ E_\mathrm{f} = \dfrac{E'_0 - K}{1+S} = \dfrac{E_0 - G - K}{1+S} . \end{cases} \tag{2.3.55}$$

Une discussion plus approfondie de ces expressions montre que l'on a toujours $E_\mathrm{f} < E_0$, c'est-à-dire que le système H_2^+ est bien lié (exercice **2.9a**).

F Fonctions d'onde

On peut se faire une idée plus précise des états liant $|\mathrm{f}\rangle$ et anti-liant $|\mathrm{e}\rangle$ en considérant leurs fonctions d'onde, c'est-à-dire les amplitudes de localisation de ces états, que nous écrirons

$$\begin{cases} \varphi_\mathrm{e}(\mathbf{r}) := \langle \mathbf{r} | \mathrm{e} \rangle , \\ \varphi_\mathrm{f}(\mathbf{r}) := \langle \mathbf{r} | \mathrm{f} \rangle . \end{cases} \tag{2.3.56}$$

(Voir *Rudiments*, chapitre 5, section 2.) Les expressions (2.3.54) de ces états en terme des états propres hydrogéniques $|\mathrm{A}\rangle$ et $|\mathrm{B}\rangle$ permettent d'écrire les fonctions d'onde correspondantes à l'aide de fonctions d'onde hydrogéniques :

$$\begin{cases} \varphi_\mathrm{e}(\mathbf{r}) = \dfrac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \big(\varphi_\mathrm{A}(\mathbf{r}) - \varphi_\mathrm{B}(\mathbf{r})\big) , \\ \varphi_\mathrm{f}(\mathbf{r}) = \dfrac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \big(\varphi_\mathrm{A}(\mathbf{r}) + \varphi_\mathrm{B}(\mathbf{r})\big) , \end{cases} \tag{2.3.57}$$

où

$$\begin{cases} \varphi_\mathrm{A}(\mathbf{r}) := \langle \mathbf{r} | \mathrm{A} \rangle , \\ \varphi_\mathrm{B}(\mathbf{r}) := \langle \mathbf{r} | \mathrm{B} \rangle . \end{cases} \tag{2.3.58}$$

Une fonction d'onde hydrogénique telle que $\varphi_\mathrm{A}(\mathbf{r})$ décrit l'électron d'un atome d'hydrogène au noyau localisé en A. C'est une fonction (nous apprendrons à la calculer au ~~chapitre 10~~) présentant un pic en A et de largeur comparable au rayon de Bohr a_0 ; rappelons que

$$\rho_\mathrm{A}(\mathbf{r}) := \big|\varphi_\mathrm{A}(\mathbf{r})\big|^2 \tag{2.3.59}$$

est la densité de probabilité de localisation en $\mathbf{r}$ de l'électron. La figure **2.7a**,**b** indique l'allure des fonctions d'onde φ_A et φ_B ainsi que les densités ρ_A et ρ_B. On

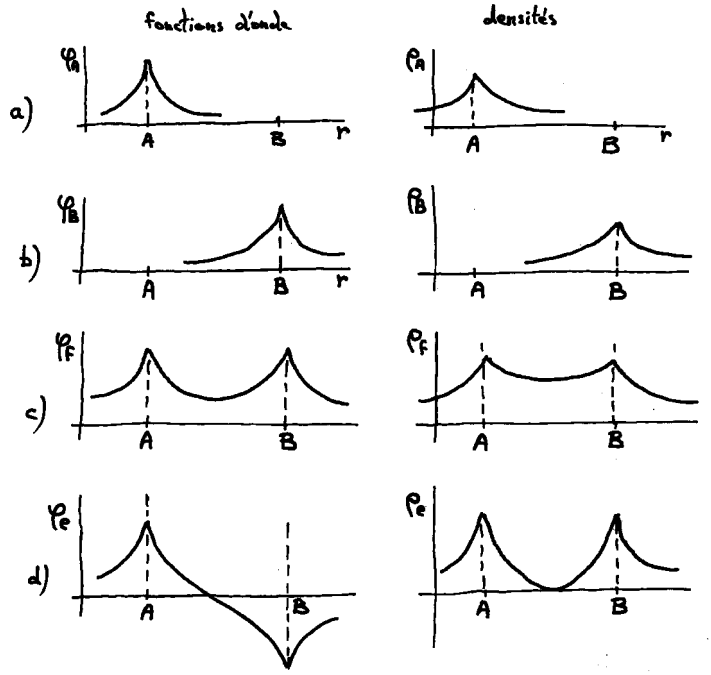


FIG. 2.7 – **Fonctions d'onde et densités**

en déduit immédiatement l'allure des fonctions d'onde $\varphi_{\rm f}$, $\varphi_{\rm e}$ et des densités $\rho_{\rm f}$, $\rho_{\rm e}$ correspondantes (figure **2.7c**,**d**).

Notons enfin que la représentation graphique de $\varphi_{\rm A}$ et $\varphi_{\rm B}$ montre bien la nécessité de prendre en compte la non-orthogonalité des états $|{\rm A}\rangle$ et $|{\rm B}\rangle$. En effet, leur produit scalaire (2.3.53) s'écrit

$$S(d) \coloneqq \langle {\rm A}|{\rm B}\rangle = \int {\rm d}^3 r \, \overline{\varphi_{\rm A}(\mathbf{r})} \, \varphi_{\rm B}(\mathbf{r}) \, , \tag{2.3.60}$$

et n'est pas nul, ni même négligeable, puisque $\varphi_{\rm A}$ et $\varphi_{\rm B}$ ont une zone de "recouvrement" importante dès lors que d n'est pas grand devant a_0. On voit directement que $S(d)$ est bien une fonction positive et décroissante (figure **2.8**).

On pourrait de la même façon exprimer sous forme intégrale à l'aide de $\varphi_{\rm A}$ et $\varphi_{\rm B}$ les fonctions $K(d)$ et $G(d)$, équations (2.3.43) et (2.3.48), et discuter leur comportement (exercice **2.9**).

4 La liaison à un électron

À ce stade du raisonnement, on pourrait penser avoir compris l'essentiel du mécanisme de la liaison chimique : un électron, fortement délocalisé, fait office, en quelque sorte, d'entremetteur entre deux ions qui autrement se repousseraient, et assure leur liaison. Nous allons montrer dans cette section que ce mécanisme ne conduit pas, en général, à une stabilité suffisante. La liaison à un électron, loin d'être la règle, constitue une exception.

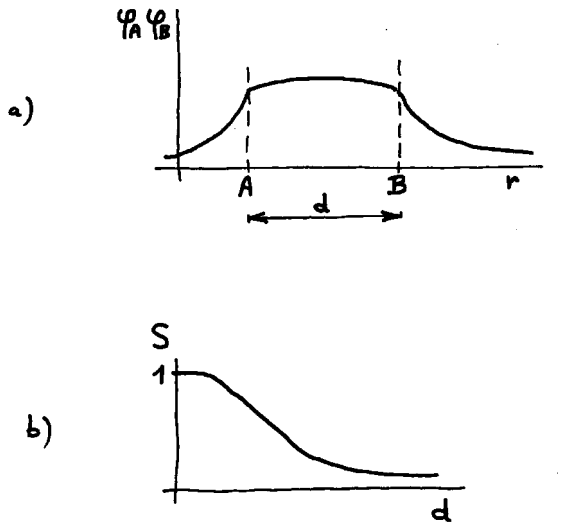


FIG. 2.8 – **L'intégrale de recouvrement**

A Un exemple : l'ion $\mathrm{Li\,H^+}$

Considérons, par exemple, l'ion moléculaire $\mathrm{Li\,H^+}$, constitué de deux ions, $\mathrm{H^+}$ et $\mathrm{Li^+}$, supposés immobiles en A et B respectivement et d'un électron. À première vue, cet ion semble peu différent de l'ion $\mathrm{H_2^+}$: on a simplement remplacé l'un des protons par un ion $\mathrm{Li^+}$ qui, tout comme $\mathrm{H^+}$, porte une seule charge unité positive (l'atome neutre de Lithium, Li, comporte trois électrons dont deux sont fortement liés au noyau).

Comme dans la section précédente, le calcul des énergies de ce système passe par la détermination des états stationnaires de l'électron. Nous nous intéressons plus particulièrement à son état fondamental et ferons l'hypothèse, comme précédemment, que cet état est une combinaison linéaire des états $|\mathrm{A}\rangle$ et $|\mathrm{B}\rangle$, états fondamentaux de l'électron dans l'atome H et dans l'atome Li respectivement. Nous supposerons également — pour simplifier, et en première approximation puisqu'on a vu (section 3E) comment améliorer cette approximation — que les états $|\mathrm{A}\rangle$ et $|\mathrm{B}\rangle$ sont orthogonaux. On a alors affaire à un système d'ordre 2 dont les états sont les vecteurs du sous-espace h_2 de $\mathcal{H}$ engendré par la base orthogonale $\mathcal{B} = \{|\mathrm{A}\rangle, |\mathrm{B}\rangle\}$.

Écrivons dans ces conditions le hamiltonien H du système dans la base $\mathcal{B}$. Contrairement au cas de $\mathrm{H_2^+}$, les états stationnaires $|\mathrm{A}\rangle$ et $|\mathrm{B}\rangle$ n'ont pas même énergie ; autrement dit, les termes diagonaux de H ne sont pas égaux :

$$E_\mathrm{A} = \langle \mathrm{A}|H|\mathrm{A}\rangle \neq E_\mathrm{B} = \langle \mathrm{B}|H|\mathrm{B}\rangle \,. \tag{2.4.1}$$

En effet, à grande distance, E_A (énergie du fondamental de l'atome H) vaut $-13{,}6\,\mathrm{eV}$, et E_B (énergie du fondamental de l'atome Li) est égale à $-5{,}4\,\mathrm{eV}$. Les termes non-diagonaux de H, quant à eux, sont nécessairement égaux, puisque H est hermitique. Nous les notons $-K(d)$, où $K(d)$ est, comme précédemment, une fonction positive décroissante de la distance $d = \mathrm{AB}$. La matrice représentant H

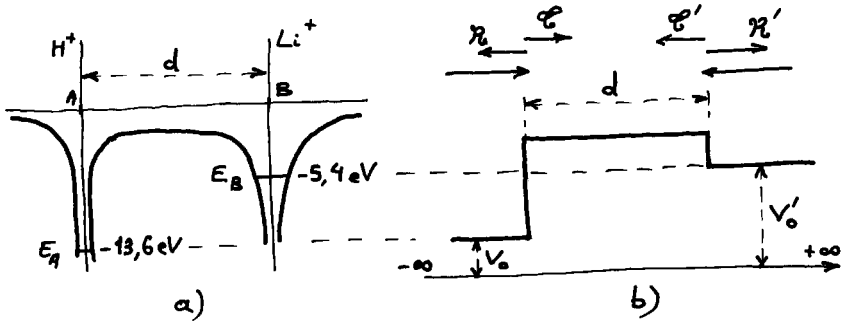


FIG. 2.9 – **Ion LiH^+, dissymétrie de la barrière de potentiel et symétrie de l'effet tunnel**
a) La distribution du potentiel coulombien est la même que dans le cas de l'ion H_2^+ (deux charges séparées par une distance d). Mais la barrière est plus haute vue de A dans le sens H^+–Li^+ que vue de B, en sens inverse.
b) Pourtant, les coefficients de transmission sont les mêmes que la barrière disymétrique (modélisée ici par une barrière carrée) soit abordée à partir de la gauche ou à partir de la droite.

est donc :

$$\mathsf{H}^{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} E_{\mathrm{A}} & -K(d) \\ -K(d) & E_{\mathrm{B}} \end{pmatrix}. \tag{2.4.2}$$

B Caractère symétrique de l'effet tunnel

Ici paraît surgir une difficulté. On a vu que les termes non-diagonaux du hamiltonien rendent compte de la possibilité qu'a l'électron d'effectuer, par effet tunnel, une transition de $|\mathrm{A}\rangle$ vers $|\mathrm{B}\rangle$, et inversement. Si l'égalité des termes non-diagonaux ne posait guère de problème dans le cas de l'ion moléculaire symétrique H_2^+, il n'en va plus de même ici.

La barrière de potentiel à franchir, d'origine coulombienne, a l'allure représentée sur la figure **2.9**. Il est clair qu'elle n'a pas la même hauteur selon qu'on l'aborde de gauche à droite, ou de droite à gauche. En l'occurrence, elle est moins haute vue de B que de A ; on s'attendrait donc à ce qu'elle soit plus facile à franchir de B vers A que de A vers B. Comment, dès lors, concilier cette intuition avec l'égalité des termes non-diagonaux de H imposée par l'hermiticité de cet opérateur ? Tout simplement en montrant que l'intuition est en défaut et que l'effet tunnel ou, plus généralement, le coefficient de transmission d'une barrière de potentiel (ou d'ailleurs d'un potentiel de forme quelconque) est symétrique quand bien même les potentiels à l'infini, de part et d'autre, sont différents. L'argument est si général qu'il vaut la peine de le détailler.

Soit donc un état de diffusion d'énergie E d'un quanton unidimensionnel dans un potentiel tel que

$$V(x) \to \begin{cases} V_0 & \text{si } x \to -\infty, \\ V_0' & \text{si } x \to +\infty. \end{cases} \tag{2.4.3}$$

Définissant

$$\begin{cases} p = \sqrt{2m\big(E - V_0\big)}\,, \\ p' = \sqrt{2m\big(E - V_0'\big)}\,, \end{cases} \tag{2.4.4}$$

on peut écrire les fonctions d'onde asymptotiques sous la forme :

$$\varphi(x) = \begin{cases} a_+ e^{ipx} + a_- e^{-ipx}\,, & x \to -\infty\,, \\ a'_+ e^{ip'x} + a'_- e^{-ip'x}\,, & x \to +\infty\,. \end{cases} \tag{2.4.5}$$

La relation entre les coefficients (a_+, a_-) d'une part et (a'_+, a'_-) de l'autre est évidemment linéaire, soit :

$$\begin{cases} a_+ = \alpha a'_+ + \beta a'_-\,, \\ a_- = \gamma a'_+ + \delta a'_-\,, \end{cases} \tag{2.4.6}$$

où les coefficients $(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$, fonctions de l'énergie E, sont déterminés par la forme spécifique du potentiel. Mais la fonction d'onde complexe conjuguée $\overline{\varphi(x)}$ est aussi bien solution du problème. Or, dans son expression les coefficients $(\overline{a_-}, \overline{a_+})$ et $(\overline{a'_-}, \overline{a'_+})$ prennent respectivement la place de (a_+, a_-) et (a'_+, a'_-). La relation (2.4.6) doit rester invariante sous cette substitution. On en déduit les égalités :

$$\delta = \overline{\alpha}\,, \qquad \gamma = \overline{\beta}\,, \tag{2.4.7}$$

(un raisonnement analogue a déjà été fait dans *Rudiments*, chapitre 6, section 7A). L'amplitude de réflexion de $-\infty$ vers $+\infty$ s'en déduit en posant $a'_- = 0$ et $a_- = \mathfrak{r}\, a_+$, soit

$$\mathfrak{r} = \frac{\gamma}{\alpha} = \frac{\overline{\beta}}{\alpha}\,. \tag{2.4.8}$$

Dans l'autre sens, $+\infty \to -\infty$, l'amplitude $\mathfrak{r}'$ découle de la condition $a_+ = 0$ et de la définition $a'_+ = \mathfrak{r}' a'_-$, d'où :

$$\mathfrak{r}' = -\frac{\beta}{\alpha}\,. \tag{2.4.9}$$

Il résulte de ces deux expressions (2.4.8) et (2.4.9) que les coefficients de réflexion dans les deux sens, $\mathcal{R} = |\mathfrak{r}|^2$ et $\mathcal{R}' = |\mathfrak{r}'|^2$, sont égaux : $\mathcal{R} = \mathcal{R}' = |\beta/\alpha|^2$. Il en va donc de même pour les coefficients de transmission $\mathcal{T} = 1 - \mathcal{R}$ et $\mathcal{T}' = 1 - \mathcal{R}'$. Remarquons que les amplitudes de transmission $\mathfrak{t}$ et $\mathfrak{t}'$ ne sont *pas* égales, même en module : cela est normal puisque les coefficients de transmission doivent faire intervenir les *courants de probabilité*, soit $\mathcal{T} = (p'/p)|\mathfrak{t}|^2$ et $\mathcal{T}' = (p/p')|\mathfrak{t}'|^2$ (voir *Rudiments*, chapitre 5, section 4C). C'est pourquoi la démonstration à partir des coefficients de réflexion est plus simple.

La symétrie de l'effet tunnel ainsi démontrée rend donc physiquement compréhensible l'égalité (nécessaire) des termes non-diagonaux du hamiltonien (2.4.2). C'est cette même symétrie qui rend la liaison à un électron peu efficace dans une situation physique dissymétrique comme celle d'une molécule ou d'un ion moléculaire hétéronucléaire, tel $\mathrm{Li\,H}^+$, comme on va le voir.

C Stabilité comparée des ions $\mathrm{Li\,H^+}$ et $\mathrm{H_2^+}$

Revenons à la détermination des états et valeurs propres E de H. L'équation aux valeurs propres s'écrit :

$$\begin{vmatrix} E_\mathrm{A} - E & -K \\ -K & E_\mathrm{B} - E \end{vmatrix} = 0\,. \tag{2.4.10}$$

D'où les valeurs E_f et E_e des états fondamental et excité :

$$E_{\substack{\mathrm{e}\\\mathrm{f}}} = \frac{E_\mathrm{A} + E_\mathrm{B}}{2} \pm \frac{E_\mathrm{A} - E_\mathrm{B}}{2} \left(1 + \frac{4K^2}{(E_\mathrm{B} - E_\mathrm{A})^2}\right)^{1/2}, \tag{2.4.11}$$

où l'on a d'emblée fait apparaître le terme important pour la discussion physique, soit $\eta := K/(E_\mathrm{B} - E_\mathrm{A})$, rapport entre l'énergie de "couplage" par effet tunnel et l'écart entre les niveaux couplés, $E_\mathrm{B} - E_\mathrm{A}$. On retrouve bien, à la limite où $\eta \gg 1$, l'énergie des états e et f d'une molécule symétrique, telle $\mathrm{H_2^+}$:

$$E_{\substack{\mathrm{e}\\\mathrm{f}}} = E_0 \pm K\,, \quad \text{avec } E_0 = \tfrac{1}{2}(E_\mathrm{A} + E_\mathrm{B})\,. \tag{2.4.12}$$

L'énergie de liaison, différence entre $E_\mathrm{A} \approx E_\mathrm{B}$ et E_f, est toujours égale à K.

Intéressons nous à la situation opposée, celle où $\eta \ll 1$. Alors, les états fondamental et excité de l'électron ont comme énergie, d'après (2.4.11) :

$$\begin{cases} E_\mathrm{e} = E_\mathrm{B} + \dfrac{K^2}{E_\mathrm{B} - E_\mathrm{A}} = E_\mathrm{B} + \eta K\,, \\ E_\mathrm{f} = E_\mathrm{A} - \dfrac{K^2}{E_\mathrm{B} - E_\mathrm{A}} = E_\mathrm{A} - \eta K\,. \end{cases} \tag{2.4.13}$$

On observe un décalage des niveaux par rapport à ceux des états atomiques, le niveau le plus élevé (E_B) étant légèrement relevé, le niveau le plus bas (E_A) légèrement abaissé, d'une même quantité ηK, d'autant plus faible, pour une même énergie d'effet tunnel K, que le rapport η est plus petit. La figure **2.10** représente les variations des énergies E_e et E_f en fonction de d. Si on leur ajoute l'énergie de répulsion coulombienne entre les ions positifs $\mathrm{Li^+}$ et $\mathrm{H^+}$, on voit que ce n'est que dans l'état fondamental que l'effet tunnel est susceptible de contrebalancer la répulsion entre ions. Seul cet état est stable.

On doit cependant remarquer que cette stabilité est moins grande que dans le cas de $\mathrm{H_2^+}$: l'énergie de dissociation de $\mathrm{Li\,H^+}$, c'est-à-dire l'énergie qu'il faut fournir pour séparer la "molécule" en $\mathrm{Li^+}$ et H (configuration la plus stable du système non lié) vaut $0,15\,\mathrm{eV}$, à comparer à l'énergie de dissociation de $\mathrm{H_2^+}$, soit $2,64\,\mathrm{eV}$. Comme la répulsion entre ions est dans les deux cas la même, cette différence de stabilité provient de ce que l'abaissement lié à l'effet tunnel, $E_\mathrm{f} - E_\mathrm{A} = \eta K$ (2.4.13), est beaucoup moins important pour le fondamental de $\mathrm{Li\,H^+}$ que pour celui de $\mathrm{H_2^+}$: à valeurs de K égales, ces deux quantités seraient dans un rapport $\eta \ll 1$. En d'autres termes, l'effet tunnel d'un seul électron est d'autant moins capable d'assurer la liaison entre deux ions que ceux-ci sont énergétiquement plus dissemblables, c'est-à-dire correspondent à des énergies d'ionisation très différentes.

La raison de cette réduction de stabilité se comprend bien. L'effet tunnel est un processus symétrique qui tend à délocaliser l'électron et à le répartir de façon uniforme sur les deux sites ioniques, ceci quelle que soit la nature des

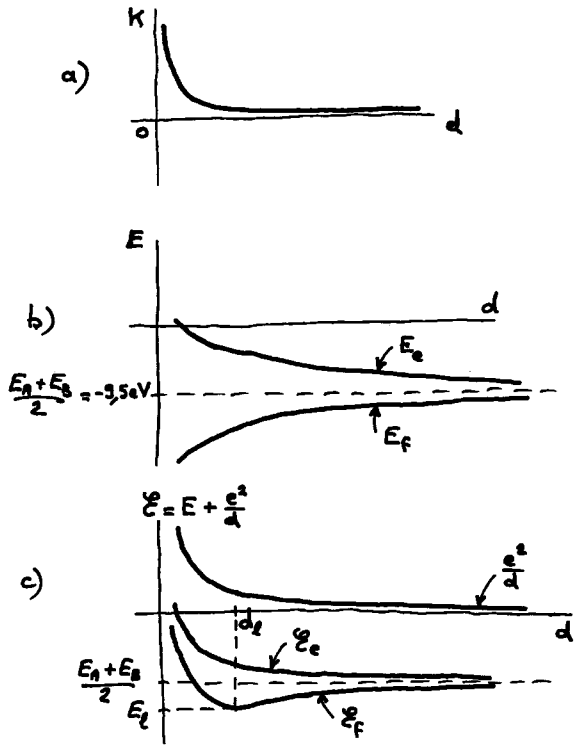


FIG. 2.10 – **Les énergies propres de** $\mathrm{Li\,H^+}$
a) $K(d)$ est le même que pour l'ion $\mathrm{H_2^+}$ (voir figure 2.5.a).
b) Sa contribution à E_e et E_f est réduite par rapport au cas symétrique $\mathrm{H_2^+}$.
c) De ce fait, le minimum de $\mathcal{E}_\mathrm{f}$ (qui inclut l'énergie de répulsion électrostatique entre ions, e^2/d) est moins accentué que dans le cas $\mathrm{H_2^+}$ (comparer à la figure **2.5.d**).

ions à lier. Dans le cas de $\mathrm{H_2^+}$, rien ne s'oppose à cette extension de la zone d'influence de l'électron. Il n'en va pas de même pour l'ion $\mathrm{Li\,H^+}$: la forte différence d'attraction exercée par les deux ions $\mathrm{H^+}$ et $\mathrm{Li^+}$ vient contrecarrer l'effet tunnel et empêcher une délocalisation uniforme de l'électron qui se trouve, en tout état de cause, toujours plus attiré par $\mathrm{H^+}$ que par $\mathrm{Li^+}$. Autrement dit : l'effet tunnel qui joue à plein dans le cas d'une molécule symétrique telle que $\mathrm{H_2^+}$ se trouve inhibé dans le cas d'une molécule dissymétrique — et ce d'autant plus que les deux ions à lier ont des "électro-affinités" différentes. L'électron dans ce cas ne peut plus s'entremettre ; à la limite, il se trouve entièrement localisé sur l'ion qui l'attire le plus et il n'y a plus liaison.

C'est ce que confirme l'expression du vecteur d'état stationnaire $|\mathrm{f}\rangle$ en fonction des états de base $|\mathrm{A}\rangle$ et $|\mathrm{B}\rangle$, obtenue en résolvant le problème aux vecteurs propres de H :

$$|\mathrm{f}\rangle = \cos\theta\,|\mathrm{A}\rangle + \sin\theta\,|\mathrm{B}\rangle\,, \quad \text{où } \tan\theta = \eta\,. \tag{2.4.14}$$

On voit que dans cet état, les probabilités de localisation de l'électron en $|\mathrm{A}\rangle$ et

$|\mathrm{B}\rangle$ sont différentes :

$$\begin{cases} \mathcal{P}_{\mathrm{f}}(\mathrm{A}) = \left|\langle \mathrm{A}|\mathrm{f}\rangle\right|^2 = \cos^2\theta = (1+\eta^2)^{-1}\,, \\ \mathcal{P}_{\mathrm{f}}(\mathrm{B}) = \left|\langle \mathrm{B}|\mathrm{f}\rangle\right|^2 = \sin^2\theta\,. \end{cases} \tag{2.4.15}$$

On a bien sûr, pour l'état excité :

$$|\mathrm{e}\rangle = -\sin\theta\,|\mathrm{A}\rangle + \cos\theta\,|\mathrm{B}\rangle\,, \tag{2.4.16}$$

avec

$$\begin{cases} \mathcal{P}_{\mathrm{e}}(\mathrm{A}) = \sin^2\theta\,, \\ \mathcal{P}_{\mathrm{e}}(\mathrm{B}) = \cos^2\theta\,. \end{cases} \tag{2.4.17}$$

Ainsi donc, contrairement à l'état fondamental de l'ion moléculaire H_2^+ (2.3.22), celui de l'ion $\mathrm{Li\,H}^+$ n'a pas de parité définie — ce qui était prévisible puisqu'aussi bien H et $\mathfrak{P}$ ne commutent pas. Plus même : l'expression (2.4.12) fait apparaître une dissymétrie de localisation de l'électron. L'état $|\mathrm{f}\rangle$ se trouve d'autant plus déporté vers l'état $|\mathrm{A}\rangle$ que η est petit. Dans le cas limite déjà évoqué ($\eta \ll 1$), on peut même écrire

$$|\mathrm{f}\rangle \approx |\mathrm{A}\rangle + \eta\,|\mathrm{B}\rangle\,, \tag{2.4.18}$$

et l'état $|\mathrm{f}\rangle$ se rapproche considérablement de l'état $|\mathrm{A}\rangle$ lui-même. Cela se comprend aisément : si l'énergie E_{A} est beaucoup plus basse que E_{B} (plus précisément : $E_{\mathrm{A}} \ll E_{\mathrm{B}} + K$), l'électron n'a pas grand chose à gagner (énergétiquement parlant) à se délocaliser vers B. À la limite même, l'état $|\mathrm{f}\rangle$ se confond avec l'état atomique $|\mathrm{A}\rangle$: l'ion est alors dissocié en H et Li^+, la dissymétrie coulombienne classique l'emporte sur l'effet tunnel quantique et symétrique. En d'autres termes : dans le cas symétrique (H_2^+), l'état fondamental $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\mathrm{A}\rangle + |\mathrm{B}\rangle)$ est aussi différent que possible de l'état dissocié ($|\mathrm{A}\rangle$ ou $|\mathrm{B}\rangle$) ; dans le cas dissymétrique, au contraire, l'état fondamental est assez voisin de l'état dissocié (d'autant plus que η est plus petit) et la stabilité de l'édifice en est réduite d'autant.

5 Liaison(s) à deux électrons

A L'espace des états

Considérons maintenant la situation, beaucoup plus courante, où deux électrons sont disponibles pour assurer (le cas échéant) la liaison entre deux atomes : c'est le cas de la molécule H_2, de la molécule $\mathrm{Li\,H}$ et, de facon générale, on le sait, de la plupart des édifices chimiques. Nous allons étudier ce système, soit deux quantons disposant chacun de deux sites de localisation, à l'aide d'une modélisation rudimentaire prolongeant celle des sections précédentes — et nous verrons émerger une singulière richesse de comportement.

Comme précédemment, nous restreignons, pour chaque électron, son espace des états à un espace de Hilbert h_2 de dimension 2, engendré par les combinaisons linéaires des vecteurs d'état $|\mathrm{A}\rangle$ et $|\mathrm{B}\rangle$ de l'électron correspondant aux états fondamentaux de chaque atome. Nous nous en tiendrons ici au modèle rudimentaire où ces deux états sont supposés orthogonaux et forment donc une base orthonormée de l'espace h_2. Le système composé des deux électrons a pour

espace des états un espace de Hilbert à quatre dimensions h_4 formé par le produit tensoriel de deux espaces h_2 :

$$h_4 = h_2 \otimes h_2 \tag{2.5.1}$$

(conformément au chapitre 1, section 9). Une base orthonormée naturelle de h_4 est obtenue à partir des bases $\{|\mathrm{A}\rangle, |\mathrm{B}\rangle\}$ de chaque espace h_2, soit :

$$\begin{cases} |\mathrm{A}\rangle \otimes |\mathrm{A}\rangle \\ |\mathrm{A}\rangle \otimes |\mathrm{B}\rangle \\ |\mathrm{B}\rangle \otimes |\mathrm{A}\rangle \\ |\mathrm{B}\rangle \otimes |\mathrm{B}\rangle \end{cases}, \quad \text{que nous noterons} \quad \begin{cases} |\mathrm{AA}\rangle \\ |\mathrm{AB}\rangle \\ |\mathrm{BA}\rangle \\ |\mathrm{BB}\rangle \end{cases}. \tag{2.5.2}$$

Dans les états $|\mathrm{AA}\rangle$ et $|\mathrm{BB}\rangle$, les deux électrons sont localisés sur le même atome (A et B respectivement), cependant que dans les états $|\mathrm{AB}\rangle$ et $|\mathrm{BA}\rangle$, les deux électrons sont localisés chacun sur un atome.

Le vecteur d'état du système des deux électrons de la "molécule" A B — si elle existe — est, dans le modèle simple ici traité, une combinaison linéaire de ces quatre vecteurs. Il doit être vecteur propre du hamiltonien H — ou plus précisément de sa restriction à l'espace h_4. C'est donc un modèle d'ordre 4 que nous étudions.

B Électrons indépendants

La situation la plus simple serait celle où les états propres du hamiltonien d'ordre 4 seraient tous simplement des produits tensoriels des états propres des deux hamiltoniens d'ordre 2 correspondant à chacun des électrons, états propres étudiés dans le cadre de la liaison à un électron (section 3C). Les états stationnaires du système et les énergies correspondantes, supposées additives, seraient respectivement :

$$\begin{array}{lll} \text{état} & |\mathrm{e}\rangle \otimes |\mathrm{e}\rangle\,, & \text{énergie} \quad 2E_\mathrm{e}\,, \\ \text{"} & |\mathrm{f}\rangle \otimes |\mathrm{e}\rangle\,, & \text{"} \quad E_\mathrm{f} + E_\mathrm{e}\,, \\ \text{"} & |\mathrm{e}\rangle \otimes |\mathrm{f}\rangle\,, & \text{"} \quad E_\mathrm{f} + E_\mathrm{e}\,, \\ \text{"} & |\mathrm{f}\rangle \otimes |\mathrm{f}\rangle\,, & \text{"} \quad 2E_\mathrm{f}\,, \end{array} \tag{2.5.3}$$

avec les notations (2.3.12) et (2.3.19). La structure même de ces états, sous forme de produits tensoriels, implique une totale absence de corrélation entre les deux électrons. On parle, dans ce cas, d'un modèle d'*électrons indépendants*. Il est instructif de développer l'état fondamental $|\mathrm{F}\rangle = |\mathrm{ff}\rangle$ (notation abrégée pour $|\mathrm{f}\rangle \otimes |\mathrm{f}\rangle$) sur la base (2.5.2). Il vient, d'après (2.4.12),

$$|\mathrm{F}\rangle = \cos^2\theta\,|\mathrm{AA}\rangle + \sin\theta\cos\theta\,\big(|\mathrm{AB}\rangle + |\mathrm{BA}\rangle\big) + \sin^2\theta\,|\mathrm{BB}\rangle\,, \tag{2.5.4}$$

correspondant à des probabilités de localisation des deux électrons :

$$\begin{cases} \mathcal{P}_\mathrm{F}(\mathrm{A},\mathrm{A}) = \cos^4\theta\,, \\ \mathcal{P}_\mathrm{F}(\mathrm{A},\mathrm{B}) = 2\cos^2\theta\sin^2\theta\,, \\ \mathcal{P}_\mathrm{F}(\mathrm{B},\mathrm{B}) = \sin^4\theta\,. \end{cases} \tag{2.5.5}$$

À vrai dire, cette description n'a aucune raison d'être correcte. En effet, dans les états $|\mathrm{AA}\rangle$ et $|\mathrm{BB}\rangle$, la localisation des deux électrons sur un même atome s'accompagne nécessairement d'une forte répulsion coulombienne entre eux, donc d'un coût énergétique plus grand que dans les états $|\mathrm{AB}\rangle$ et $|\mathrm{BA}\rangle$, ce qui invalide probablement l'hypothèse que les deux électrons sont indépendants : si l'un d'eux est en A, la probabilité de localisation de l'autre en B en est certainement augmentée. De fait, les états propres (2.5.3) sont ceux du hamiltonien obtenu en supposant précisément que les électrons n'interagissent pas. Cela veut dire que l'énergie totale est la somme des énergies individuelles — au sens quantique : l'opérateur hamiltonien total H_t est la somme des opérateurs hamiltoniens individuels H étendus à l'espace de Hilbert complet. Soit encore :

$$H_\mathrm{t} = H \otimes I + I \otimes H \tag{2.5.6}$$

(H et I opèrent dans les espaces des états individuels h_2, et H_t dans l'espace des états h_4). Il vaut la peine d'expliciter la matrice représentant cet opérateur dans la base des états de localisation. Il vient (en utilisant la forme (2.4.2) des hamiltoniens H) :

$$\mathsf{H}_\mathrm{t} = \begin{array}{c} \\ \langle\mathrm{AA}| \\ \langle\mathrm{AB}| \\ \langle\mathrm{BA}| \\ \langle\mathrm{BB}| \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cccc} |\mathrm{AA}\rangle & |\mathrm{AB}\rangle & |\mathrm{BA}\rangle & |\mathrm{BB}\rangle \end{array} \\ \begin{pmatrix} 2E_\mathrm{A} & -K & -K & 0 \\ -K & E_\mathrm{A}+E_\mathrm{B} & 0 & -K \\ -K & 0 & E_\mathrm{A}+E_\mathrm{B} & -K \\ 0 & -K & -K & 2E_\mathrm{B} \end{pmatrix} \end{array}, \tag{2.5.7}$$

où nous avons rappelé les vecteurs de base correspondant à chaque ligne et colonne.

Cependant le modèle des électrons indépendants, concrétisé par le hamiltonien (2.5.6), dans la mesure où il néglige l'interaction entre les électrons, est très restrictif ; il ne peut rendre compte de la liaison à deux électrons, même dans le cadre de l'approximation par un système d'ordre 4 ici étudiée. Aussi allons nous considérer un modèle plus général.

Si nous avons explicité le traitement d'une molécule diatomique dans le modèle des électrons indépendants, malgré sa validité très limitée pour la liaison à deux électrons, c'est qu'un modèle analogue s'applique assez bien à des molécules polyatomiques plus complexes (voir le cas du benzène, section 6) et qu'il forme la base de l'une des méthodes essentielles de la chimie théorique où, pour des raisons historiques, il est souvent baptisé théorie des "orbitales moléculaires". (On appelle "orbitale" un état électronique individuel.)

C La liaison covalente

Considérons la forme la plus générale du hamiltonien H_t compatible avec son hermiticité (évidemment) et avec la symétrie des deux vecteurs de base $|\mathrm{AB}\rangle$ et $|\mathrm{BA}\rangle$. Sa matrice représentative peut s'écrire sous la forme :

$$\mathsf{H}_\mathrm{t} = \begin{array}{c} \\ \langle\mathrm{AA}| \\ \langle\mathrm{AB}| \\ \langle\mathrm{BA}| \\ \langle\mathrm{BB}| \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cccc} |\mathrm{AA}\rangle & |\mathrm{AB}\rangle & |\mathrm{BA}\rangle & |\mathrm{BB}\rangle \end{array} \\ \begin{pmatrix} E_\mathrm{AA} & -N & -N & -M \\ -N & E_\mathrm{AB} & -L & -N' \\ -N & -L & E_\mathrm{AB} & -N' \\ -M & -N' & -N' & E_\mathrm{BB} \end{pmatrix} \end{array}, \tag{2.5.8}$$

où les éléments de matrice non-diagonaux L, M, N, N' sont réels positifs. Fixons notre attention sur les termes diagonaux. Au moins dans la situation où la distance d entre les noyaux A et B est grande, ces termes ont une interprétation simple : E_{AB} n'est autre que la somme des énergies des atomes individuels A et B dans leurs états fondamentaux ($E_{\mathrm{AB}} = E_{\mathrm{A}} + E_{\mathrm{B}}$). Puisque les deux électrons, dans l'état $|\mathrm{AA}\rangle$ sont localisés en A, E_{AA} correspond à la somme des énergies individuelles d'un ion A^- et d'un ion B^+, et de même pour E_{BB} :

$$\begin{cases} E_{\mathrm{AA}} = E(\mathrm{A}^-) + E(\mathrm{B}^+)\,, \\ E_{\mathrm{BB}} = E(\mathrm{B}^-) + E(\mathrm{A}^+)\,. \end{cases} \tag{2.5.9}$$

La proximité des deux électrons augmente considérablement la contribution de leur énergie potentielle coulombienne (répulsive) dans les états $|\mathrm{AA}\rangle$ et $|\mathrm{BB}\rangle$ par rapport aux états $|\mathrm{AB}\rangle$ et $|\mathrm{BA}\rangle$. On peut donc penser que les énergies totales correspondantes sont nettement décalées :

$$E_{\mathrm{AA}}, E_{\mathrm{BB}} \gg E_{\mathrm{AB}}\,. \tag{2.5.10}$$

Plus précisément, on s'attend à ce que les différences des énergies $E_{\mathrm{AA}} - E_{\mathrm{AB}}$, $E_{\mathrm{BB}} - E_{\mathrm{AB}}$ soient grandes devant les termes non-diagonaux (M, L, N, N'). Dans ces conditions, comme on l'a déjà vu (section 2 et exercice **1.20**), le vecteur propre de H_{t} de plus basse énergie (l'état fondamental) sera pour l'essentiel une combinaison linéaire des vecteurs correspondant aux plus petits éléments diagonaux, soit $|\mathrm{AB}\rangle$ et $|\mathrm{BA}\rangle$. On est donc amené à considérer la restriction H_{r} du hamiltonien total H_{t} au sous-espace à deux dimensions h'_2 engendré par $|\mathrm{AB}\rangle$ et $|\mathrm{BA}\rangle$, soit :

$$\mathsf{H}_{\mathrm{r}} = \begin{pmatrix} E_{\mathrm{AB}} & -L \\ -L & E_{\mathrm{AB}} \end{pmatrix}. \tag{2.5.11}$$

Ce hamiltonien décrit un système d'ordre 2 symétrique : il a exactement la forme (2.3.9). Sa plus petite valeur propre s'écrit

$$E_{\mathrm{F}} = E_{\mathrm{AB}} - L\,, \tag{2.5.12}$$

correspondant au vecteur propre

$$|\mathrm{F}\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\big(|\mathrm{AB}\rangle + |\mathrm{BA}\rangle\big)\,. \tag{2.5.13}$$

Puisque $E_{\mathrm{F}} < E_{\mathrm{AB}}$, l'état $|\mathrm{F}\rangle$ décrit bien un état lié de la molécule AB. Le point capital ici est la symétrie du problème dûe à la paire d'électrons localisés chacun sur un atome — d'où la base symétrique d'états $\big\{|\mathrm{AB}\rangle, |\mathrm{BA}\rangle\big\}$. Cette symétrie vaut quelle que soit la différence entre les atomes A et B eux-mêmes qui se manifeste, entre autres, par la dissymétrie entre les états $|\mathrm{AA}\rangle$ et $|\mathrm{BB}\rangle$ — ceux-là même que nous avons écartés. Cette symétrie permet un gain d'énergie optimal : l'énergie de liaison $E_{\mathrm{AB}} - E_{\mathrm{F}} = L$ prend pleinement en compte la valeur de l'élément de matrice non-diagonal L (ce qui n'est pas le cas, on l'a vu, pour un hamiltonien non symétrique tel que (2.4.2)). On comprend pourquoi cette liaison, qu'on appelle "covalente", par mise en commun d'une paire d'électrons entre deux atomes, est à la fois très solide, et très commune. Pour revenir aux exemples déjà traités, si l'ion moléculaire $\mathrm{Li\,H}^+$ est nettement moins stable que l'ion moléculaire H_2^+ (à cause de la fragile liaison dissymétrique à un électron

du premier), la molécule Li H a une stabilité tout à fait comparable à celle de la molécule H_2 (à cause du comportement similaire de la paire d'électrons dans les deux cas).

Notons pour terminer que la liaison covalente correspond à une absolue corrélation spatiale des deux électrons : dans l'état (2.5.13), la probabilité de localisation de deux électrons sur le même site est évidemment nulle. En ceci, l'approximation de la liaison covalente — car c'en est une : l'état (2.5.13) n'est pas rigoureusement vecteur propre du hamiltonien total (2.5.8), lui même fort schématique déjà — se situe à l'exact opposé de l'approximation des électrons indépendants.

D La liaison électrovalente — et la liaison "ambivalente"

Il existe cependant des situations, contrairement à la précédente, où la présence de deux électrons sur le même site est énergétiquement favorable. Tel est le cas si l'un des atomes, mettons A, présente une très forte affinité électronique. L'ion A^- aura alors une énergie particulièrement basse, de sorte que l'on peut avoir entre les énergies moyennes (les éléments diagonaux du hamiltonien (2.5.8)) la relation

$$E_{AA} \ll E_{AB}, E_{BB} \tag{2.5.14}$$

(à comparer à (2.5.10)). C'est le cas des atomes très électronégatifs tels les halogènes (Cl, F, I), qui fixent volontiers un électron supplémentaire (les ions Cl^-, F^-, I^- sont particulièrement stables). C'est alors dans le sous-espace à *une* dimension correspondant à l'élément de matrice E_{AA} que l'on cherchera un vecteur propre approché de H_t. Autant dire que cet état est tout simplement donné par $|AA\rangle$ lui-même, avec pour énergie totale E_{AA}. Cette valeur est, en vertu de l'hypothèse (2.5.14), inférieure à E_{AB} de sorte que le système est bien lié. En vérité, cette liaison, dite "électrovalente", peut être comprise en termes purement classiques comme résultant de l'attraction coulombienne entre les ions A^- et B^+. La réduction de l'espace des états à un espace de dimension 1, et du hamiltonien effectif à un simple nombre, montre bien que la théorie quantique et ses effets spécifiques de superposition linéaire ne jouent guère de rôle ici.

Bien entendu, la covalence pure et l'électrovalence pure sont deux cas limites. Des situations "ambivalentes", intermédiaires entre les deux, doivent être envisagées. Revenons, par exemple, à la molécule Li H. Estimons plus précisément, à grande distance au moins, les différences entre les énergies moyennes. Connaissant les énergies de liaison des ions H^+ (13,6 eV) et H^- (0,75 eV) comme de Li^+ (5,4 eV) et Li^- (0,62 eV), voir figure **2.11**, on voit que, selon (2.5.9) et en choisissant A = H et B = Li :

$$\begin{aligned} E_{AA} - E_{AB} &= E(H^-) + E(Li^+) - \big(E(H) + E(Li)\big) \\ &= -0{,}75 + 5{,}4 = 4{,}65\,\text{eV}\,, \\ E_{BB} - E_{AB} &= E(H^+) + E(Li^-) - \big(E(H) + E(Li)\big) \\ &= 13{,}6 - 0{,}62 = 12{,}98\,\text{eV}\,. \end{aligned} \tag{2.5.15}$$

Cette deuxième différence est nettement supérieure à la première — comparée aux éléments de matrices non-diagonaux dont les valeurs typiques sont de quel-

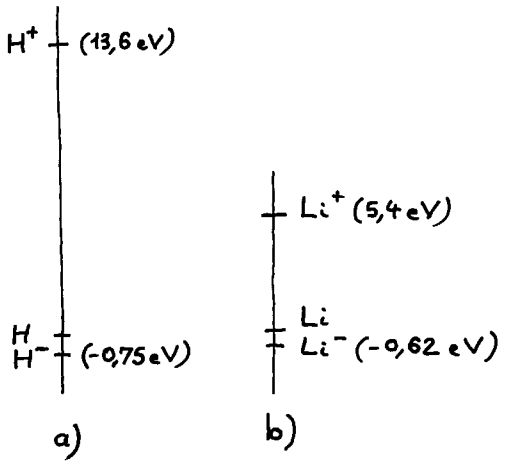


FIG. 2.11 – **Énergies des niveaux fondamentaux**
a) des ions H^- et H^+ (relatives au fondamental de l'atome H) ;
b) des ions Li^- et Li^+ (relatives au fondamental de l'atome Li).

ques électron-volts. On se trouve devant une situation du type

$$E_{\mathrm{BB}} \gg E_{\mathrm{AB}}, E_{\mathrm{AA}} \tag{2.5.16}$$

(comparer (2.5.10) et (2.5.14)). Il est alors raisonnable de restreindre le hamiltonien au sous-espace à *trois* dimensions engendré par $|\mathrm{AA}\rangle$, $|\mathrm{AB}\rangle$ et $|\mathrm{BA}\rangle$, soit :

$$\mathsf{H}_{\mathrm{r}} = \begin{array}{c} \\ \langle \mathrm{AA}| \\ \langle \mathrm{AB}| \\ \langle \mathrm{BA}| \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} |\mathrm{AA}\rangle & |\mathrm{AB}\rangle & |\mathrm{BA}\rangle \end{array} \\ \begin{pmatrix} E_{\mathrm{AA}} & -N & -N \\ -N & E_{\mathrm{AB}} & -L \\ -N & -L & E_{\mathrm{AB}} \end{pmatrix} \end{array} . \tag{2.5.17}$$

En d'autres termes, nous raffinons le modèle purement covalent de la molécule Li H, d'ordre 2, pour considérer un modèle d'ordre 3. La symétrie de ce hamiltonien par rapport aux états $|\mathrm{AB}\rangle$ et $|\mathrm{BA}\rangle$ permet, suivant la méthode générale, d'en simplifier la diagonalisation (exercice **2.11**). On obtient finalement l'état fondamental sous la forme

$$|\mathrm{F}\rangle = \alpha \tfrac{1}{\sqrt{2}}\big(|\mathrm{AB}\rangle + |\mathrm{BA}\rangle\big) + \beta|\mathrm{AA}\rangle \tag{2.5.18}$$

(où, bien sûr, $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$). L'état des électrons apparaît comme une superposition de l'état $\frac{1}{\sqrt{2}}\big(|\mathrm{AB}\rangle + |\mathrm{BA}\rangle\big)$ correspondant à une liaison covalente (mise en commun des électrons) et d'un état $|\mathrm{AA}\rangle$ correspondant à une liaison électrovalente (électrons localisés sur l'atome le plus électronégatif). On peut considérer les coefficients $|\alpha|^2$ et $|\beta|^2$ comme caractérisant les poids respectifs de la covalence et de l'électrovalence dans cette liaison. Ce modèle très simple illustre bien le cas général de la liaison chimique à deux électrons dont la nature peut varier continûment de la covalence pure à l'électrovalence pure. Dans un état tel que (2.5.18), la corrélation entre les électrons est partielle, intermédiaire entre la corrélation totale de l'électrovalence ou de la covalence pures et l'absence de corrélation d'un état à électrons indépendants.

E Le hamiltonien, signification physique

Il vaut la peine, pour esquisser une discussion plus approfondie des diverses approximations étudiées ci-dessus, de revenir au hamiltonien total et d'étudier la signification physique de ses différents éléments de matrice. Le "vrai" hamiltonien de la paire d'électrons, dans le "grand" espace de Hilbert (de dimension infinie) comprend les énergies cinétiques T de chaque électron et les énergies potentielles coulombiennes V des différentes paires de particules. Il s'écrit sous la forme :

$$H_{\rm t} = T_1 + T_2 + V_{\rm A1} + V_{\rm B1} + V_{\rm A2} + V_{\rm B2} + V_{12}\,, \tag{2.5.19}$$

où les indices 1 et 2 désignent les électrons (T_1 est l'énergie cinétique de l'électron 1, $V_{\rm A1}$ l'énergie coulombienne d'interaction entre l'ion $\rm A^+$ et l'électron 1, etc.) ; manque dans (2.5.19) le terme $V_{\rm AB}$ représentant l'énergie coulombienne d'interaction entre les deux ions $\rm A^+$ et $\rm B^+$ — c'est, comme plus haut, une simple fonction de la distance d (indépendante de l'état des électrons) qu'il suffit d'ajouter à la fin du calcul. On a utilisé dans (2.5.19) une notation abrégée, puisqu'à proprement parler, T_1 devrait s'écrire $T_1 \otimes I_2$, $V_{\rm A2}$ de même $I_1 \otimes V_{\rm A2}$, etc. On note que $H_{\rm t}$ inclut les hamiltoniens à un électron correspondant à deux ions moléculaires $\rm (A\,B)^+$ indépendants :

$$H_i = T_i + V_{{\rm A}i} + V_{{\rm B}i}\,, \quad i = 1, 2\,, \tag{2.5.20}$$

mais qu'il diffère précisément de leur somme par le terme d'interaction entre les deux électrons :

$$H_{\rm t} = H_1 + H_2 + V_{12}\,. \tag{2.5.21}$$

C'est donc bien ce terme qui invalide la forme (2.5.6) et brise l'indépendance des électrons. On peut maintenant préciser la signification des éléments de matrice du hamiltonien (2.5.8). Par exemple :

$$E_{\rm AA} = \langle {\rm AA}|H|{\rm AA}\rangle\,. \tag{2.5.22}$$

Rappelons que les états $|{\rm A}\rangle$ et $|{\rm B}\rangle$ sont des états stationnaires atomiques, donc états propres des hamiltoniens atomiques, soit :

$$\begin{aligned}(T_i + V_{{\rm A}i})|{\rm A}\rangle &= E_{\rm A}|{\rm A}\rangle\,,\\ (T_i + V_{{\rm B}i})|{\rm B}\rangle &= E_{\rm B}|{\rm B}\rangle\,.\end{aligned} \tag{2.5.23}$$

Détaillons le calcul de $E_{\rm AA}$ en revenant à une notation explicite des produits tensoriels :

$$\begin{aligned}E_{\rm AA} =& \big({}_1\langle{\rm A}| \otimes {}_2\langle{\rm A}|\big)\\ &\times \big[(T_1 + V_{\rm A1} + V_{\rm B1}) \otimes I_2 + I_1 \otimes (T_2 + V_{\rm A2} + V_{\rm B2}) + V_{12}\big]\\ &\times \big(|{\rm A}\rangle_1 \otimes |{\rm A}\rangle_2\big)\\ =& 2E_{\rm A} + 2\langle{\rm A}|V_{\rm B}|{\rm A}\rangle + \langle{\rm AA}|V_{12}|{\rm AA}\rangle\,,\end{aligned} \tag{2.5.24}$$

où l'on a tenu compte de (2.5.23). On voit que cet élément de matrice diffère de sa valeur dans le modèle simple (2.5.7), par le terme $\langle{\rm A}|V_{\rm B}|{\rm A}\rangle$, énergie potentielle moyenne d'un électron localisé en A dans le champ de l'ion $\rm B^+$, et par le

terme $\langle \mathrm{AA}|V_{12}|\mathrm{AA}\rangle$, énergie potentielle moyenne de répulsion des deux électrons localisés en A. Un calcul analogue fournit :

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{AB}} &= \langle \mathrm{AB}|H|\mathrm{AB}\rangle \\ &= E_{\mathrm{A}} + E_{\mathrm{B}} + \langle \mathrm{A}|V_{\mathrm{B}}|\mathrm{A}\rangle + \langle \mathrm{B}|V_{\mathrm{A}}|\mathrm{B}\rangle + \langle \mathrm{AB}|V_{12}|\mathrm{AB}\rangle \,. \end{aligned} \tag{2.5.25}$$

Ici encore, les termes qui s'ajoutent à l'expression du modèle simple (2.5.7) s'interprètent aisément en termes d'électrostatique classique — ce sont des énergies potentielles moyennes pour les distributions de charge électronique correspondant aux états $\langle \mathrm{A}|$ et $|\mathrm{B}\rangle$. Notons que dans (2.5.25) les trois derniers termes s'annulent quand $d \to \infty$; par contre, le dernier terme de (2.5.25) ne dépend pas de la distance d et donc ne s'annule pas quand $d \to \infty$, ce qui invalide l'approximation des électrons indépendants. Moins classiques sont les termes non-diagonaux. Contentons-nous d'expliciter le terme $-L$ qui caractérise le hamiltonien réduit de la liaison covalente (2.5.11). On a, après calculs :

$$\begin{aligned} -L &= \langle \mathrm{AB}|H|\mathrm{BA}\rangle \\ &= \big|\langle \mathrm{A}|\mathrm{B}\rangle\big|^2 (E_{\mathrm{A}} + E_{\mathrm{B}}) + \langle \mathrm{AB}|V_{12}|\mathrm{BA}\rangle \\ &\quad + \langle \mathrm{B}|\mathrm{A}\rangle\langle \mathrm{A}|V_{\mathrm{B}}|\mathrm{B}\rangle + \langle \mathrm{A}|\mathrm{B}\rangle\langle \mathrm{B}|V_{\mathrm{B}}|\mathrm{A}\rangle \,. \end{aligned} \tag{2.5.26}$$

Dans l'approximation grossière où $\langle \mathrm{A}|\mathrm{B}\rangle = 0$ (états localisés orthogonaux), il vient très simplement :

$$-L = \langle \mathrm{AB}|V_{12}|\mathrm{BA}\rangle \,. \tag{2.5.27}$$

Nous verrons ultérieurement (~~chapitre 10~~) comment calculer un tel élément de matrice. En tout cas, il ne peut lui être donné d'interprétation électrostatique classique, puisque les états $|\mathrm{AB}\rangle$ et $|\mathrm{BA}\rangle$ qui prennent V_{12} en sandwich sont différents et se déduisent l'un de l'autre par l'échange des électrons. Ce terme (souvent appelé "terme d'échange") met en évidence la nature spécifiquement quantique de la liaison covalente.

F Questions de spin

Nous avons jusqu'ici négligé le fait que les électrons sont des fermions (voir *Rudiments*, chapitre 7, section 4, et cet ouvrage, chapitre 1, section 10). Cela n'entre pas en ligne de compte lorsque le système ne comporte qu'un seul électron. Il en va autrement pour un système à deux électrons. En effet, la nature fermionique des électrons impose de satisfaire au "principe" de Pauli selon lequel deux électrons ne peuvent occuper une configuration d'états individuels dont deux seraient identiques. Ou, plus précisément : les amplitudes de probabilité relatives à un système de fermions doivent être antisymétriques lors de la permutation des étiquettes qui servent à repérer ces états individuels.

Il semble à première vue que ceci doive invalider les conclusions précédentes : l'état fondamental est manifestement symétrique et non pas antisymétrique par l'"échange" des étiquettes des états individuels $|\mathrm{A}\rangle$ et $|\mathrm{B}\rangle$ des électrons. Cela est vrai dans toutes les descriptions approximatives que nous avons étudiées (voir (2.5.4), (2.5.13), (2.5.18)) et l'on peut démontrer que ce résultat est vrai en général. Mais comme nous le verrons (chapitre 7, section 9) l'espace des états d'un système d'électrons est le produit tensoriel de deux espaces, l'un associé aux propriétés spatiales, l'autre aux propriétés de spin. Or le hamiltonien du

système (2.5.19) ne fait pas intervenir le spin des électrons (à l'approximation où nous travaillons). Il est donc loisible de choisir pour représenter l'état des électrons un vecteur qui se présente comme produit tensoriel d'un vecteur d'état spatial (tels ceux que nous avons étudiés jusqu'ici) et d'un vecteur d'état de spin. Choisissant dans l'espace des états de spin de chaque électron la base des états propres de S_z, soit $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$, on obtient pour l'espace des états de spin des deux électrons la base tensorielle naturelle $\{|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle\}$ — avec des notations évidentes. Or le vecteur d'état spatial $|\mathrm{F}\rangle_{\text{espace}}$ de l'état fondamental des deux électrons est, on l'a vu, toujours symétrique. Il faut donc former son produit tensoriel avec un vecteur d'état de spin antisymétrique. Il en existe un seul, pour cette raison dénommé "singulet" :

$$|\text{singulet}\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\big(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\big)\,. \tag{2.5.28}$$

Par conséquent, le vecteur d'état complet de l'état fondamental pour un couple d'électrons réalisant une liaison chimique, s'écrit :

$$|\mathrm{F}\rangle = |\mathrm{F}\rangle_{\text{espace}} \otimes |\text{singulet}\rangle_{\text{spin}}\,. \tag{2.5.29}$$

Que cet état respecte le principe de Pauli est clair puisque, d'après (2.5.28), l'amplitude de transition vers un état où les deux électrons auraient le même spin ($|\uparrow\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\downarrow\rangle$) est nulle.

Il existe, dans l'espace des états de spin des deux électrons (à 4 dimensions), un sous-espace orthogonal au vecteur d'état $|\text{singulet}\rangle$. De dimension 3, ce sous-espace symétrique est engendré par une base de trois vecteurs appelés tout naturellement états "triplets" :

$$\begin{cases} |\text{triplet}\rangle_+ = |\uparrow\uparrow\rangle\,, \\ |\text{triplet}\rangle_0 = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\big(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\big)\,, \\ |\text{triplet}\rangle_- = |\downarrow\downarrow\rangle\,. \end{cases} \tag{2.5.30}$$

(On verra plus tard — chapitre 7 — la signification de ces vecteurs du point de vue du spin *total* des deux électrons.) Ces vecteurs symétriques décrivent l'état de spin des électrons lorsque leur vecteur d'état spatial est antisymétrique, ce qui est le cas pour certains états excités. Le vecteur d'état complet est donc bien antisymétrique et le principe de Pauli est respecté.

6 La molécule de benzène

Dans cette section, nous allons étudier la liaison chimique dans un cas un peu plus compliqué que les molécules à deux atomes qui nous ont servi d'exemple jusqu'à présent : la molécule de benzène $\mathrm{C_6\,H_6}$. Nous verrons à cette occasion comment on réduit un système quantique d'ordre a priori très élevé à un système d'ordre plus raisonnable, en essayant de réaliser un optimum, variable selon les moyens de calcul dont on dispose, entre simplicité et précision.

Les six atomes de carbone de la molécule de benzène sont situés aux sommets d'un hexagone régulier. Chaque atome de carbone comporte six électrons, dont quatre seulement participent à la liaison chimique (les deux autres sont trop fortement liés au noyau pour cela) ; deux sur ces quatre sont engagés dans une liaison (de type approximativement covalent) avec les deux atomes de carbone

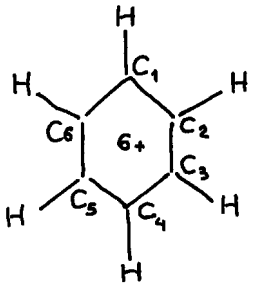


FIG. 2.12 – **Le squelette de la molécule de benzène :** $C_6\,H_6{}^{6+}$**.**
Six électrons ne sont engagés dans aucune des liaisons constituant le squelette.

immédiatement voisins, et un troisième est lié à l'atome H adjacent. Le système étudié ici est celui des six électrons restant placés dans le potentiel de l'ion $C_6\,H_6{}^{6+}$ ainsi formé (figure **2.12**). Étant donné l'identité des électrons, cette manière de partager les électrons de la molécule en trois sous-ensembles, ceux qui restent liés aux noyaux individuels, ceux qui sont engagés dans une liaison covalente et les six "autres", constitue un abus commode et courant.

Comme pour les autres molécules étudiées jusqu'à présent, nous nous intéressons à la détermination de l'état fondamental de la molécule, identifié ici à l'état fondamental du système de ces six électrons.

A Hypothèse des électrons indépendants

Commençons par déterminer l'ordre de ce système. Nous avons étudié l'état de l'électron unique de la molécule H_2^+ dans une approximation où il appartient à un espace de dimension 2 engendré par des états localisés sur l'un ou l'autre des protons. De même, nous étudierons l'état des six électrons du benzène dans une approximation où les états individuels des électrons appartiennent à un espace de dimension 6 engendré par des états localisés sur l'un des six carbones. L'espace des états du système composé des six électrons est donc le produit tensoriel de six espaces de dimension 6 ; sa propre dimension est alors : $6^6 = 46\,656$. Ce qui revient à dire que pour obtenir l'énergie du fondamental, il faudrait diagonaliser une matrice $46\,656 \times 46\,656$.

Afin de simplifier le problème, et par analogie avec ce qui a été fait à la section 5 où l'on a abaissé l'ordre du système de la molécule Li H de 4 à 3, et même 2, en ne tenant pas compte des composantes $|\mathrm{AA}\rangle$ et $|\mathrm{BB}\rangle$ des états du système, on peut tout d'abord songer à ne pas inclure, dans les vecteurs de base sevant à la description de l'espace de Hilbert, les états correspondant à la localisation sur un même site de deux électrons, et plus. Une fois opérée cette simplification (qu'il conviendrait au préalable de justifier), on se trouve quand même en présence d'un espace à $6! = 720$ dimensions. Il faut donc adopter une autre stratégie. On peut alors envisager, tout compte fait, de ne pas négliger les états correspondant à la localisation de plus d'un électron sur un même site, et même de revenir à l'hypothèse (forte, car a priori éminemment douteuse) que les électrons sont indépendants. Dans ce cas, le système se scinde en six sous-systèmes indépendants et identiques, chaque sous-système étant constitué par un seul électron placé dans le champ de l'ion $C_6\,H_6{}^{6+}$. On ramène ainsi le

système initial à six électrons, d'ordre 6^6, à six systèmes identiques d'ordre 6, chacun constitué d'un seul électron. Nous allons dans ce qui suit adopter cette hypothèse des électrons indépendants, réservant pour plus tard la discussion de sa validité.

Désignons par C_1,C_2,...,C_6 les sites atomiques de la molécule de benzène. L'espace de Hilbert h_6 des états d'un électron est engendré par les états de localisation de l'électron sur chacun des sites, états que nous notons $|\mathrm{C}_1\rangle$,$|\mathrm{C}_2\rangle$,...,$|\mathrm{C}_6\rangle$. L'espace $\mathcal{H}$ des états du système des six électrons est alors le produit tensoriel des six espaces à un seul électron correspondant à chacun des six électrons. Soit :

$$\mathcal{H} = h_6 \otimes h_6 \otimes h_6 \otimes h_6 \otimes h_6 \otimes h_6 \,. \tag{2.6.1}$$

De même, soit H le hamiltonien du système à un électron placé seul dans le champ de l'ion $\mathrm{C_6\,H_6}^{6+}$. Dans l'approximation des électrons indépendants, le hamiltonien du système des six électrons est la somme de six produits tensoriels du type $I \otimes I \otimes \ldots \otimes H \otimes \ldots \otimes I$, où I désigne l'opérateur unité agissant dans l'espace h_6 des états d'un électron. Soit donc :

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{t}} =& H \otimes I \otimes I \ldots \otimes I \\ &+ I \otimes H \otimes I \ldots \otimes I \\ &\vdots \\ &+ I \otimes I \otimes I \ldots \otimes H \,. \end{aligned} \tag{2.6.2}$$

B La symétrie hexagonale

Étudions d'abord les états et valeurs propres de h_6, hamiltonien du système d'ordre 6 à un seul électron. Dans la base $\mathcal{C} = \{|\mathrm{C}_1\rangle, |\mathrm{C}_2\rangle, \ldots, |\mathrm{C}_6\rangle\}$ des états localisés de ce système, le hamiltonien H est représenté par une matrice 6×6. Ses éléments diagonaux sont tous égaux :

$$\langle \mathrm{C}_n|H|\mathrm{C}_n\rangle = E_0 \,, \qquad n = 1, \ldots, 6 \,. \tag{2.6.3}$$

On pourrait interpréter l'énergie E_0 comme l'énergie de liaison d'un électron à un ion $\mathrm{C\,H}^+$ si les états localisés étaient stationnaires, ce qui n'est pas le cas. Des transitions entre états localisés sont possibles et de ce fait le hamiltonien n'est pas diagonal. Nous faisons ici l'hypothèse (simplificatrice) que seuls les éléments de matrice non diagonaux correspondant à deux sites contigus sont différents de zéro,

$$\langle \mathrm{C}_n|H|\mathrm{C}_{n'}\rangle = 0 \,, \qquad \text{si } |n - n'| > 1 \,, \tag{2.6.4}$$

justifiée par le fait que l'effet tunnel est d'autant moins efficace que la distance à franchir est plus grande. On posera, en tenant compte de l'hermiticité de H :

$$\langle \mathrm{C}_n|H|\mathrm{C}_{n+1}\rangle = \langle \mathrm{C}_{n+1}|H|\mathrm{C}_n\rangle = -K \,, \quad n = 1, \ldots, 6 \,, \tag{2.6.5}$$

où l'on a adopté la convention $\mathrm{C}_7 := \mathrm{C}_1$, qui exprime la cyclicité du benzène ; de même, pour la suite, on définit $\mathrm{C}_0 := \mathrm{C}_6$. La constante K, moyennant un choix convenable des phases des vecteurs de base, est prise réelle et positive

(section 3B). La matrice représentant H dans la base choisie s'écrit donc :

$$\mathsf{H}^{\mathcal{C}} = \begin{pmatrix} E_0 & -K & 0 & 0 & 0 & -K \\ -K & E_0 & -K & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -K & E_0 & -K & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -K & E_0 & -K & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -K & E_0 & -K \\ -K & 0 & 0 & 0 & -K & E_0 \end{pmatrix} . \tag{2.6.6}$$

La forte symétrie exhibée par cette matrice suggère l'existence (comme c'était le cas pour H_2^+) d'un opérateur d'invariance, c'est-à-dire un opérateur qui, tel $\mathfrak{P}$ dans le cas de H_2^+, laisse le système, et donc son hamiltonien, inchangés. Il est clair qu'une rotation d'un sixième de tour est une symétrie du système et doit donc laisser invariant son hamiltonien ; toutes les autres symétries de rotation du système sont engendrées par celles-ci.

Notons R l'opérateur qui, dans l'espace de dimension 6, décrit l'effet de cette rotation élémentaire sur l'étiquettage des sites. La matrice représentant cet opérateur dans la base $\mathcal{C}$ peut s'obtenir en calculant l'effet de la rotation sur les vecteurs de base :

$$R|\mathrm{C}_n\rangle = |\mathrm{C}_{n-1}\rangle \,, \qquad n = 1, \ldots, 6 \,. \tag{2.6.7}$$

D'où l'expression de la matrice représentant R :

$$\mathsf{R}^{\mathcal{C}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} . \tag{2.6.8}$$

Tout comme l'opérateur $\mathfrak{P}$ de la section 3 commute avec le hamiltonien de l'ion H_2^+, de même ici :

$$[H, R] = 0 \,. \tag{2.6.9}$$

Ce résultat s'obtient soit en effectuant directement les produits de matrices HR et RH, soit en remarquant que :

$$H = E_0 \, I - K \, (R + R^\dagger) \,, \tag{2.6.10}$$

où $R^\dagger$ est l'adjoint de R qui commute avec R (exercice **1.8**). Notons que l'adjoint de R est égal à son inverse :

$$R^\dagger = R^{-1} \,, \tag{2.6.11}$$

si bien que R est unitaire — comme il convient pour un opérateur de symétrie (voir chapitre 1, section 8).

C L'état fondamental de la molécule de benzène

Les opérateurs R et H qui commutent, ont un même ensemble de vecteurs propres ; ces derniers sont aisément calculables en tant que vecteurs propres de R. Une fois connus les vecteurs propres de H, la détermination de ses valeurs propres, et donc en particulier de l'énergie du fondamental, est immédiate.

Commençons par déterminer les valeurs et vecteurs propres de R — en évitant de calculer un déterminant 6×6. Comme R est unitaire, ses valeurs propres sont de module unité. La nature géométrique de R impliquant que $R^6 = I$, et R, unitaire, étant diagonalisable, ses valeurs propres sont des racines sixièmes de l'unité (exercice **1.27**). Soit $|\lambda\rangle$ un vecteur propre de R, de valeur propre λ :

$$R|\lambda\rangle = \lambda|\lambda\rangle \,. \tag{2.6.12}$$

Exprimons ce vecteur dans la base $\mathcal{C}$:

$$|\lambda\rangle = \sum_{n=1}^{6} a_n |\mathrm{C}_n\rangle \,. \tag{2.6.13}$$

L'équation (2.6.12), compte-tenu de (2.6.7), fournit la relation de récurrence sur les coefficients $\{a_n\}$:

$$a_{n+1} = \lambda a_n \,, \quad n = 1, \ldots, 6 \tag{2.6.14}$$

(avec la convention $a_7 := a_1$). On peut donc écrire $a_n = \lambda^n a_0$ (avec $a_0 := a_6$), d'où

$$|\lambda\rangle = a_0 \sum_{n=1}^{6} \lambda^n |\mathrm{C}_n\rangle \,, \tag{2.6.15}$$

soit, en normant $|\lambda\rangle$ et avec le choix de phase le plus simple :

$$|\lambda\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^{6} \lambda^n |\mathrm{C}_n\rangle \,. \tag{2.6.16}$$

À toute valeur propre correspond ainsi un vecteur propre normé unique. Les sous-espaces propres de R sont donc de dimension unité (pas de dégénérescence), de sorte que les valeurs propres sont toutes distinctes (voir exercice **2.12**). Ce sont donc les six racines sixièmes de l'unité, que l'on peut écrire :

$$\lambda_k = e^{ik\alpha} \,, \quad \text{où } \alpha = \frac{\pi}{3}, \text{ et } k = 0, \ldots, 5. \tag{2.6.17}$$

Les vecteurs propres normés correspondants seront simplement notés $|k\rangle$ et s'écrivent, d'après (2.6.16) :

$$|k\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^{6} e^{ink\alpha} \, |\mathrm{C}_n\rangle \,. \tag{2.6.18}$$

Ces états seront dits "cycliques" pour les distinguer des états localisés $|\mathrm{C}_n\rangle$.

Les valeurs propres de H, notées $E(k)$ s'obtiennent alors immédiatement, en faisant agir H sur les vecteurs propres $|k\rangle$:

$$\begin{aligned} H|k\rangle &= \big(E_0\, I - K\,(R + R^\dagger)\big)|k\rangle \\ &= \Big(E_0\, I - K\big(\lambda_k + \overline{\lambda_k}\big)\Big)|k\rangle \,; \end{aligned} \tag{2.6.19}$$

il vient alors :

$$\begin{aligned} E(k) &= E_0 - K\,(e^{ik\alpha} + e^{-ik\alpha}) \\ &= E_0 - 2K \cos k\alpha \,, \qquad k = 0, \ldots, 5 \,. \end{aligned} \tag{2.6.20}$$

Compte-tenu de ce que $\alpha = \pi/3$, $\cos k\alpha$ prend la même valeur pour $k = 1$ et 5 d'une part, 2 et 4 d'autre part. On obtient quatre valeurs possibles de l'énergie, dont deux sont dégénérées ; soit en les numérotant par ordre de valeurs croissantes :

$$\begin{cases} E_4 = E(3) & = E_0 + 2K \quad \text{(non dégénérée)}\,, \\ E_3 = E(2) = E(4) & = E_0 + K \quad \text{(dégénérée, de degré 2)}\,, \\ E_2 = E(1) = E(5) & = E_0 - K \quad \text{(dégénérée, de degré 2)}\,, \\ E_1 = E(0) & = E_0 - 2K \quad \text{(non dégénérée)}\,. \end{cases} \tag{2.6.21}$$

On remarque que l'énergie du fondamental ($E_1 = E_0 - 2K$) est inférieure à l'énergie ($E_0 - K$) qu'aurait un électron liant simplement deux carbones, par exemple C_1 et C_2, dont l'état s'écrirait, comme en (2.3.36),

$$|\mathrm{f}\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\big(|\mathrm{C}_1\rangle + |\mathrm{C}_2\rangle\big)\,. \tag{2.6.22}$$

Par ailleurs, l'état fondamental, donné par (2.6.18) avec en l'occurrence $k = 0$, soit

$$|0\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^{6} |\mathrm{C}_n\rangle\,, \tag{2.6.23}$$

est plus fortement délocalisé que l'état $|\mathrm{f}\rangle$ (la probabilité de localisation sur chaque site est 1/6 dans un cas et 1/2 dans l'autre).

L'énergie du système des six électrons considérés est alors, compte-tenu de l'hypothèse d'indépendance de ces électrons, la somme de leurs énergies individuelles. Intervient ici le *principe d'exclusion de Pauli* qui interdit que deux électrons se trouvent dans le même état quantique. Rappelons qu'il s'agit là d'une façon de parler : on veut dire en fait que l'état collectif des six électrons, nécessairement antisymétrique, ne peut faire intervenir des états individuels identiques. Or l'état quantique d'un électron exige la spécification de ses caractéristiques spatiales et spinales à la fois. Comme l'espace des états de spin de l'électron est de dimension 2, chaque état propre de H peut intervenir deux fois, couplé à deux états de spin différents. L'état fondamental du système des six électrons, est construit à partir du choix suivant de six états individuels :
— deux fois l'état d'énergie la plus basse ($E_1 = E_0 - 2K$) ;
— deux fois chacun des deux états propres de H correspondant au niveau immédiatement suivant ($E_2 = E_0 - K$), soit un total de quatre états ayant l'énergie E_2.

Les six électrons n'"occupent" que deux niveaux individuels et l'énergie de leur fondamental est donc :

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{F}} &= 2(E_0 - 2K) + 4(E_0 - K) \\ &= 6E_0 - 8K\,. \end{aligned} \tag{2.6.24}$$

D Stabilité de la molécule de benzène et règle de Hückel

La molécule de benzène jouit d'une très grande stabilité que le modèle développé ici relie à la délocalisation complète des 6 électrons, dont chacun a la même probabilité de présence (1/6) sur chacun des atomes de carbone. Pour préciser ce point, il est amusant de comparer ce modèle à un autre correspondant à la formule structurale proposée pour le benzène par Kekule. Il s'agit d'un

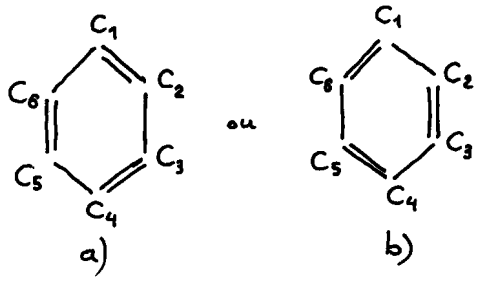


FIG. 2.13 – **Modèle à doubles liaisons dit de Kekule**
Chaque trait double entre deux atomes de carbone représente une "double" liaison (mise en commun deux fois de deux électrons). L'état fondamental de la molécule est une combinaison linéaire de deux états (résonance).

modèle à double liaison (figure **2.13**) où, une fois établi le "squelette" hexagonal de la molécule avec de simples liaisons, les 6 électrons restant (ceux qui nous intéressent) sont mobilisés deux par deux pour lier trois paires d'atomes de carbone voisins, alternant sur la chaîne. Ainsi, chacun des deux électrons liant les atomes C_1 et C_2 (dans la figure **2.13a**) se voit attribuer l'état

$$|1\&2\rangle := \tfrac{1}{\sqrt{2}}\big(|C_1\rangle + |C_2\rangle\big)\,, \tag{2.6.25}$$

dont l'énergie moyenne (la valeur moyenne du hamiltonien (2.6.6)) est $E_0 - K$, comme on peut s'y attendre d'après nos considérations antérieures sur la liaison à un électron dans le cas de deux atomes identiques (section 3). Dans ce cas, où la délocalisation de chaque électron ne se produit que sur une paire d'atomes de carbone voisins, on obtient en définitive une énergie totale de $6(E_0 - K)$, plus élevée que la valeur obtenue pour des électrons complètement délocalisés (2.6.24). On peut cependant raffiner ce modèle "à la Kekule". En effet, deux schémas de doubles liaisons sont possibles (figures **2.13a** et **b**), correspondant à deux fonctions d'onde pour les 6 électrons, respectivement :

$$\begin{aligned} |\text{kekule}\rangle &:= |1\&2\rangle \otimes |1\&2\rangle \otimes |3\&4\rangle \otimes |3\&4\rangle \otimes |5\&6\rangle \otimes |5\&6\rangle\,, \\ |\text{elukek}\rangle &:= |2\&3\rangle \otimes |2\&3\rangle \otimes |4\&5\rangle \otimes |4\&5\rangle \otimes |6\&1\rangle \otimes |6\&1\rangle\,. \end{aligned} \tag{2.6.26}$$

La description du système dans le sous-espace à deux dimensions engendré par les vecteurs (2.6.26) fournit une approximation de notre problème, nécessairement meilleure que la seule considération de l'un ou de l'autre de ces vecteurs, puisque la délocalisation des électrons s'y étend au-delà des seules paires d'atomes adjacents. La restriction du hamiltonien (il s'agit bien sûr du hamiltonien complet, celui des 6 électrons) à ce sous-espace se diagonalise sans trop de difficulté (exercice **2.13**). On trouve un état fondamental dont l'énergie se trouve coïncider avec la valeur (2.6.24).

Le benzène appartient à la classe des *hydrocarbures cycliques* c'est-à-dire des molécules dont le squelette est formé d'atomes C, en nombre $\mathcal{N}$, disposés de façon régulière sur une chaîne fermée. Le modèle développé à propos du benzène peut facilement être étendu à cette classe. En faisant encore l'hypothèse des électrons indépendants et en se limitant toujours aux couplages entre premiers voisins, l'énergie des états individuels s'obtient simplement en posant $\alpha = 2\pi/\mathcal{N}$

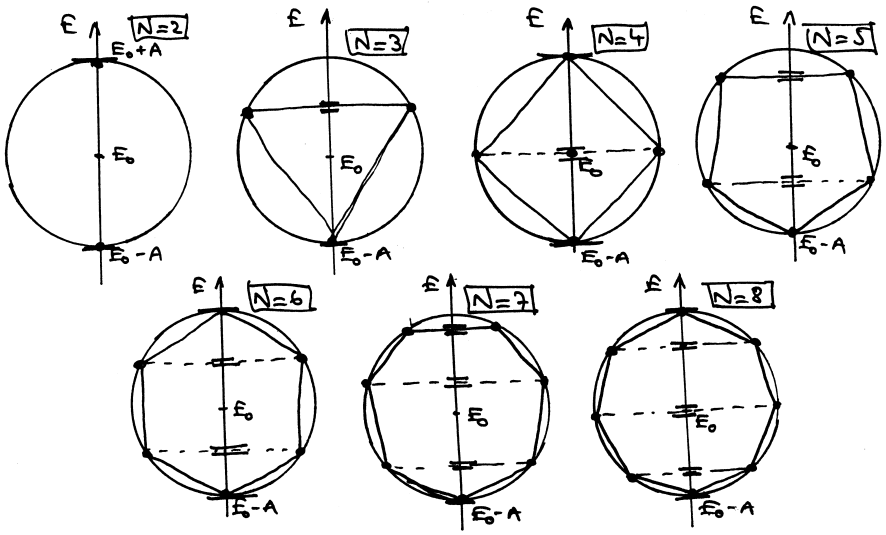


FIG. 2.14 – **Les niveaux d'énergie d'une chaîne cyclique d'ordre $\mathcal{N}$**

dans l'expression (2.6.20) :

$$E(k) = E_0 - 2K\cos 2\pi\frac{k}{\mathcal{N}}\,, \qquad k = 0, \ldots, \mathcal{N}-1. \tag{2.6.27}$$

— Le niveau d'énergie le plus bas est obtenu pour $k = 0$ et n'est pas dégénéré :

$$E(0) = E_0 - 2K\,. \tag{2.6.28}$$

Il correspond donc à un seul état.
— Quant aux autres niveaux, on a pour tout p entier positif :

$$\begin{aligned} E(\mathcal{N}-p) &= E_0 - 2K\cos 2\pi\frac{\mathcal{N}-p}{\mathcal{N}} = E_0 - 2K\cos 2\pi\frac{p}{\mathcal{N}} \\ &= E(p) \end{aligned} \tag{2.6.29}$$

En d'autres termes, ces niveaux excités sont dégénérés de degré 2, sauf lorsque $\mathcal{N}$ est pair, auquel cas le niveau le plus élevé, $E(\mathcal{N}/2)$, et lui seul, n'est pas dégénéré (voir figure **2.14**).

En résumé :
— si $\mathcal{N} = 4n$, il y a $(2n-1)$ états liants, $(2n-1)$ anti-liants et 2 états "neutres" (non-liés) d'énergie E_0 ;
— si $\mathcal{N} = 4n+1$, il y a $(2n+1)$ états liants, et $2n$ anti-liants ;
— si $\mathcal{N} = 4n+2$, il y a $(2n+1)$ états liants, et $(2n+1)$ anti-liants ;
— si $\mathcal{N} = 4n+3$, il y a $(2n+1)$ états liants, et $(2n+2)$ anti-liants.

Le niveau fondamental d'un hydrocarbure cyclique, dans ce modèle, s'obtient en construisant un état collectif antisymétrique pour les $\mathcal{N}$ électrons à partir des états individuels de plus basse énergie. Compte-tenu du principe de Pauli, et des deux états de spin disponibles pour chaque électron, on peut utiliser deux fois au plus le même état individuel $|k\rangle$. Ainsi, l'état fondamental sera-t-il construit :

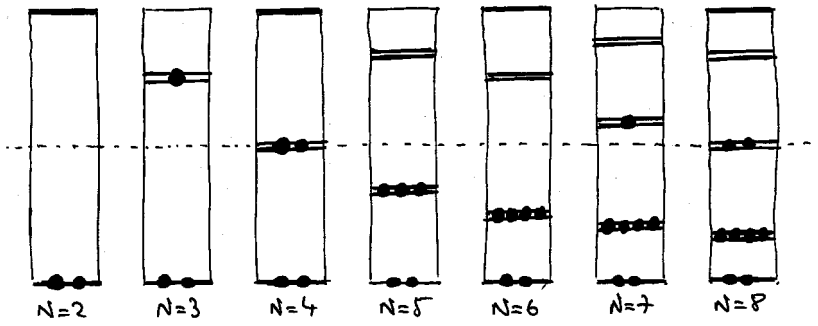


FIG. 2.15 – **La règle de Hückel**
La construction de l'état fondamental des $\mathcal{N}$ électrons délocalisés d'un annulène $C_{\mathcal{N}}\,H_{2\mathcal{N}+2}$ se fait en utilisant les états électroniques individuels de la chaîne cyclique (voir figure **2.14**) de plus basse énergie, chacun pouvant être utilisé deux fois au plus.

— pour $\mathcal{N} = 4n$, en utilisant deux fois les $(2n-1)$ états liants et deux fois un état neutre $(2(n-1)+2 = 4n)$;
— pour $\mathcal{N} = 4n+1$, en utilisant deux fois les $(2n+1)$ états liants, sauf l'un des deux derniers, utilisé une seule fois ;
— pour $\mathcal{N} = 4n+2$, en utilisant deux fois les $(2n+1)$ états liants $(2(2n+1) = 4n+2)$;
— pour $\mathcal{N} = 4n+3$, en utilisant deux fois les $(2n+1)$ états liants et une fois le premier état anti-liant $(2(2n+1)+1 = 4n+3)$.
La figure **2.15** illustre plus clairement encore la situation. On voit donc que c'est dans le cas $\mathcal{N} = 4n+2$ que les états liants sont utilisés au mieux (tous sont pris en compte, et aucun état anti-liant n'intervient). On s'attend donc à ce que les hydrocarbures cycliques ayant $\mathcal{N} = 4n+2$ atomes de carbone soient particulièrement stables (règle de Hückel) ; c'est bien ce que montre l'expérience, avec les annulènes $C_2\,H_2$(éthylène), $C_6\,H_6$(benzène), $C_{10}\,H_{10}$, etc. (voir exercice **2.14**).

7 Structure de bandes d'un cristal

A Bandes d'énergie

Dans cette section, nous allons étendre le traitement de la molécule de benzène au cas d'une chaîne périodique d'atomes identiques régulièrement espacés. Si le nombre $\mathcal{N}$ des atomes est très grand, cette chaîne périodique est un modèle — grossier mais, on va le voir, efficace — de "cristal" unidimensionnel. Un tel cristal linéaire aurait deux "bouts" donnant lieu à des "effets de bord". Mais dans la mesure où $\mathcal{N}$ est très grand, les conditions imposées aux deux extrémités du cristal sont sans incidence réelle sur le comportement des électrons "à l'intérieur" du cristal. On peut légitimement penser qu'un modèle périodique décrivant la chaîne fermée présentera, pour l'essentiel, les mêmes propriétés. L'avantage de la périodicité est de rendre le calcul très aisé grâce aux considérations de symétrie.

On suppose en outre que chaque atome participe par un seul de ses électrons

à la conduction — c'est le cas des métaux monovalents. Le système des $\mathcal{N}$ électrons de conduction généralise le système des six électrons de la molécule de benzène étudié à la section 6. On se place encore dans le cadre de l'approximation des électrons indépendants. On suppose toujours que les transitions ne se font qu'entre sites contigus. Les résultats déjà obtenus pour le benzène se généralisent immédiatement.

Les valeurs des énergies individuelles sont encore de la forme (2.6.20) avec $\alpha = 2\pi/\mathcal{N}$:

$$E(k) = E_0 - 2K\cos k\alpha\,, \qquad k = 0, \ldots, \mathcal{N}-1, \tag{2.7.1}$$

et les états correspondants ont pour expression :

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}}\sum_{n=1}^{\mathcal{N}} e^{ink\alpha}|\mathrm{C}_n\rangle\,, \tag{2.7.2}$$

où l'on continue à noter $|\mathrm{C}_n\rangle$ les états de localisation sur les sites de même numéro, bien que les atomes correspondants ne soient pas forcément des atomes de carbone. Les états stationnaires sont complètement délocalisés puisque la densité de probabilité de présence est la même $(1/\mathcal{N})$ sur tous les sites atomiques. En ce sens, ces états sont plus proches d'états libres que d'états de localisation ; on s'attend à ce que le spectre en énergie d'un électron de conduction soit très dense et offre les apparences de la continuité.

De fait, les niveaux individuels étagés entre $E_0 - 2K$ et $E_0 + 2K$, comme le montre (2.7.1), sont de plus en plus serrés au fur et à mesure que $\mathcal{N}$ augmente. À la limite des très grandes valeurs de $\mathcal{N}$ ($\mathcal{N}$ est de l'ordre du nombre d'Avogadro dans un cristal), on obtient un quasi-continuum de niveaux, et donc une bande d'énergie de largeur $4K$, centrée sur le niveau E_0. On retrouve ainsi un résultat fondamental de la physique de l'état cristallin, à savoir l'existence de bandes d'énergie (*Rudiments*, chapitre 6, section 7). Ce modèle très simple prévoit l'existence d'une seule bande puisque l'on n'a considéré qu'un niveau électronique par site, E_0 ; un modèle plus général prenant en compte plusieurs niveaux par site ferait apparaître plusieurs bandes (exercice **2.16**). Une autre généralisation intéressante concerne le cas d'un réseau "dimérisé", où la symétrie de translation initiale est affaiblie, ce qui conduit à l'existence de deux bandes d'énergie (exercice **2.17**).

Dans ce modèle où les électrons de conduction sont supposés indépendants, l'état fondamental du système total est obtenu à partir des états individuels $|k\rangle$ en utilisant ces états par ordre d'énergie croissante, à raison de 2 par état (en vertu du principe de Pauli), jusqu'à épuisement du nombre d'électrons. Le niveau du dernier état individuel utilisé porte le nom de "niveau de Fermi". Dans le cas d'un métal monovalent, considéré ici, ce niveau E_F correspond au niveau médian E_0. Seule la partie basse de la bande issue du niveau atomique E_0 est utilisée (à plein), l'autre moitié est "vide". Cette circonstance confère au métal des propriétés de conduction électrique : un champ électrique, même faible, peut induire chez les électrons qui "se trouvent" au niveau de Fermi une transition vers des états d'énergie supérieure, $E > E_0$, dans la partie vide de la bande. Il n'en va pas de même dans le cas d'un métal divalent où, pour construire le fondamental des $2\mathcal{N}$ électrons de conduction, il faut utiliser tous les états de la bande dont le bord supérieur coïncide alors avec le niveau de Fermi. Les

électrons qui se trouvent au niveau de Fermi ne peuvent pas, même si on leur fournit de l'énergie, effectuer de transition vers des états d'énergie plus élevée, en dehors de la bande des énergies. Le métal est isolant.

B La quasi-quantité de mouvement

Les états stationnaires (2.7.2), construits à partir de la symétrie de rotation de la chaîne cyclique, sont états propres de l'opérateur R qui décale l'origine du décompte des sites d'une unité (voir (2.6.7)). On peut aussi interpréter cet opérateur comme une translation de l'origine des distances le long de la chaîne d'une longueur a égale à la distance entre deux sites successifs. Si l'on considère maintenant une translation de longueur $l = na$, où n est un entier, elle sera représentée par l'opérateur unitaire $U(l) := R^n$. Sous cette transformation, l'état stationnaire (2.7.2) devient :

$$U(l)\,|k\rangle = e^{ink\alpha}|k\rangle\,. \tag{2.7.3}$$

Ce vecteur d'état qui ne subit qu'une modification de phase est invariant par le groupe discret des translations de longueur a, les seules qui aient un sens physique dans ce problème (discret). On peut réécrire encore ce facteur de phase en tenant compte que $\alpha = 2\pi/\mathcal{N}$ et $n = l/a$, et enfin que $L = \mathcal{N}a$ est la longueur de la chaîne :

$$e^{ink\alpha} = e^{i2\pi(k/L)l} = e^{i\wp l}\,, \tag{2.7.4}$$

en posant

$$\wp := k\frac{2\pi}{L}\,. \tag{2.7.5}$$

Les valeurs $(2\pi/L)k$, avec $k = 0, \ldots, (\mathcal{N}-1)$, peuvent être considérées comme les valeurs propres d'une grandeur physique, ayant les dimensions d'une quantité de mouvement. C'est *la quasi-quantité de mouvement*, $\wp$, déjà introduite dans *Rudiments* (chapitre 6, section 7D). Pour de grandes valeurs de L, ses $\mathcal{N}$ valeurs propres, qui varient entre 0 et $(2\pi/L)(\mathcal{N}-1)$, soit sur un intervalle de longueur $2\pi/a$, forment un quasi-continuum. En repérant les états stationnaires par $\wp$ plutôt que par k, on peut enfin réécrire leur propriété de transformation (2.7.3) sous la forme :

$$U(l)\,|\wp\rangle = e^{i\wp l}|\wp\rangle\,, \tag{2.7.6}$$

analogue, pour les transformations discrètes, de la propriété de transformation des ondes planes pour les translations continues (nous reprendrons cette question au chapitre 4, section 5). Que le domaine sur lequel $\wp$ prend ses valeurs soit réduit à un intervalle de longueur $2\pi/a$ est conforme à l'invariance "restreinte" de l'état $|\wp\rangle$: à un phénomène spatialement caractérisé par la longueur a, correspond un spectre en quantité de mouvement de longueur $2\pi/a$.

Pour des raisons de symétrie, il est plus commode de définir $\wp$ sur l'intervalle $[-\pi/a, \pi/a]$ que l'on appelle zone de Brillouin. Cette manière de repérer les états $|\wp\rangle$ a l'avantage de faire apparaître, de façon plus claire qu'en (2.7.1), la dégénérescence fondamentale des états $|\wp\rangle$ due à la symétrie de réflexion. L'énergie d'un état $|\wp\rangle$ s'écrit en effet :

$$E(\wp) = E_0 - 2K\cos\wp a\,, \qquad \text{avec } -\pi/a \leq \wp < \pi/a, \tag{2.7.7}$$

où l'on voit immédiatement que deux états caractérisés par des valeurs opposées $\wp$ et $-\wp$ ont même énergie (figure **2.16**).

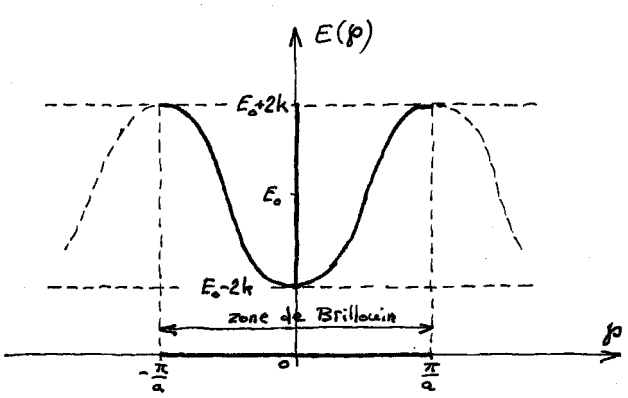


FIG. 2.16 – **Bande d'énergie d'un cristal unidimensionnel**

Exercices

2.1 Soit A un opérateur hermitique dans un espace de Hilbert $\mathcal{H}$. Soit Π le projecteur sur un sous-espace h. On appelle "restriction de A à h" l'opérateur $A' := \Pi A \Pi$. Montrer que :

a. A' est hermitique.

b. A' annule tout vecteur de $h^\perp$, sous-espace orthogonal à h.

c. Les éléments de matrice de A' entre deux vecteurs de h coïncident avec ceux de A.

d. Si A et Π commutent, A' et A ont mêmes vecteurs propres, appartenant soit à $h^\perp$ (avec des valeurs propres nulles pour A') soit à h (avec les mêmes valeurs propres pour A' et pour A).

2.2 Soit un opérateur hermitique H dans un espace de Hilbert $\mathcal{H}_3$ à trois dimensions représenté, dans une base orthonormée $\{u_1, u_2, u_3\}$, par la matrice :

$$\mathsf{H} = \begin{pmatrix} E_0 & 0 & F \\ 0 & E_0 & F \\ F & F & E_1 \end{pmatrix} .$$

Soit h_2 le sous-espace à deux dimensions engendré par $\{u_1, u_2\}$

a. Quelles sont les valeurs propres de H ?

b. Quelle est la restriction H' de H à h_2 (voir exercice **2.1**) ? Quelles sont ses valeurs propres ?

c. Montrer que si $E_1 \to \infty$ (F restant fixé), deux des valeurs propres de H tendent vers celles de H'.

2.3 Soit un opérateur hermitique H dans un espace de Hilbert de dimension 2, représenté, dans une base orthonormée $\mathcal{B} = \{u_1, u_2\}$, par la matrice :

$$\mathsf{H}^{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} E_0 & F \\ \overline{F} & E_1 \end{pmatrix} ,$$

où E_0, E_1 sont réels (on notera que la situation est plus générale qu'en (2.3.8) dans le texte). On définit le vecteur $u_2' = e^{i\alpha} u_2$ où α est un nombre réel.

a. Montrer que $\mathcal{B}' = \{u_1, u_2'\}$ est encore une base orthonormée.

b. Ecrire la matrice $\mathsf{H}^{\mathcal{B}'}$ représentant H dans la nouvelle base.

c. Montrer qu'en choisissant convenablement α, elle peut se mettre sous la forme :

$$\mathsf{H}^{\mathcal{B}'} = \begin{pmatrix} E_0 & -K \\ -K & E_1 \end{pmatrix}$$

où K est positif (un autre choix de α permettrait d'ailleurs de le prendre négatif).

2.4 On sait expérimentalement que l'ion H_2^+ dans son état fondamental a pour énergie de liaison $\Delta E = 1{,}76\,\text{eV}$ pour une distance $d_l = 1{,}3\,\text{Å}$. En déduire la valeur du terme non diagonal de l'hamiltonien, $K(d_l)$.

2.5 Vérifier les propriétés de l'opérateur parité $\mathfrak{P}$ (équations (2.3.32) à (2.3.36)).

2.6 Le hamiltonien H de H_2^+ a pour matrice

$$\mathsf{H}^{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} E_0' & -K \\ -K & E_0' \end{pmatrix} ,$$

dans la base *non-orthogonale* $\mathcal{B} = \{|\mathrm{A}\rangle, |\mathrm{B}\rangle\}$. On pose $S := \langle \mathrm{A}|\mathrm{B}\rangle$, que l'on prendra réel (positif).

a. Vérifier que les vecteurs $|\mathrm{e}\rangle$, $|\mathrm{f}\rangle$ donnés par l'équation (2.3.54) forment une base orthonormée $\mathcal{B}'$.

b. Calculer la matrice $\mathsf{H}^{\mathcal{B}'}$ représentant H dans cette nouvelle base, et montrer qu'elle est diagonale avec les valeurs propres (2.3.55).

c. On considère une troisième base $\mathcal{B}''$ formée du vecteur $|\mathrm{A}\rangle$ et d'un vecteur $|\mathrm{B}^*\rangle = \alpha|\mathrm{B}\rangle + \beta|\mathrm{A}\rangle$. Déterminer α et β (les prendre réels) pour que la base $\mathcal{B}''$ soit orthonormée.

d. Calculer la matrice $\mathsf{H}^{\mathcal{B}''}$ représentant H dans cette base. La diagonaliser et retrouver les résultats de **b**.

2.7 L'application du lemme de Hellmann-Feynman (exercice **1.29**) au hamiltonien s'avère souvent féconde. Ce lemme permet de calculer les valeurs moyennes de certains opérateurs (obtenus en dérivant le hamiltonien par rapport à un paramètre bien choisi) à partir de ses valeurs propres (niveaux d'énergie) supposées connues, mais sans avoir à connaître les vecteurs propres (états stationnaires) eux-mêmes.

Un exemple élémentaire est fourni par notre modèle de l'ion moléculaire asymétrique, tel $\mathrm{Li\,H}^+$ (section 4).

a. On considère le hamiltonien (2.4.2) comme fonction de l'énergie E_A de l'atome A. La dépendance de ses valeurs propres par rapport à ce paramètre est explicitée en (2.4.11). Montrer que l'opérateur $\partial H/\partial E_\mathrm{A}$ est un projecteur. Quelle est sa signification physique ? En appliquant le lemme de Hellmann-Feynman, retrouver les résultats (2.4.15) sans qu'il soit besoin d'utiliser l'expression (2.4.14) des vecteurs propres.

b. On considère maintenant le hamiltonien comme fonction du paramètre K qui fixe les éléments de matrice non-diagonaux. Quelle est la signification physique de l'opérateur $\partial H/\partial K$? Comment peut-on interpréter dans ce cas le résultat fourni par le lemme de Hellmann-Feynman ?

2.8 Montrer que "l'intégrale de recouvrement" $S(d)$ (équation (2.3.60)) est, à un facteur numérique près, la transformée de Fourier de la densité de probabilité σ en quantité de mouvement pour un état hydrogénique de fonction d'onde $\varphi(\mathbf{r})$, soit $\sigma(\mathbf{p}) = |\widehat{\varphi}(\mathbf{p})|^2$ où $\widehat{\varphi}$ est la transformée de Fourier de φ.

2.9 L'expression (2.3.55) de l'énergie de l'état fondamental E_f ne permet par de conclure directement (à cause du dénominateur $(1+S)$), que $E_\mathrm{f} < E_0$ et que le système est lié. On l'étudie donc plus en détail.

a. Utilisant l'expression (2.3.45) du hamiltonien, mettre l'élément de matrice non diagonal (2.3.43) sous la forme

$$-K(d) = E_0\, S(d) - L(d) ,$$

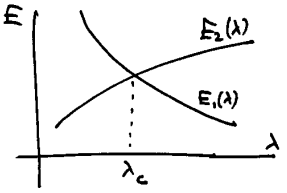
où $L(d) := -\langle \mathrm{A}|V_N|\mathrm{B}\rangle$. Montrer que $L > 0$ et en déduire que

$$E_\mathrm{f} = E_0 - \frac{G+L}{1+S} < E_0 .$$

b. Exprimer $G(d)$ et $L(d)$ sous forme d'intégrales faisant intervenir φ_A, φ_B et V_B (comme dans l'expression (2.3.60) de $S(d)$). Discuter qualitativement le comportement des fonctions $G(d)$ et $L(d)$ à partir des représentations graphiques des figures **2.7** et **2.8**.

2.10 Soit un système à deux niveaux dont le hamiltonien dépend d'un certain paramètre λ. Soient $E_1(\lambda)$ et $E_2(\lambda)$ ses niveaux d'énergie, de sorte que le hamiltonien, dans sa base propre s'écrit

$$\mathsf{H}(\lambda) = \begin{pmatrix} E_1(\lambda) & 0 \\ 0 & E_2(\lambda) \end{pmatrix}$$



On suppose que les niveaux d'énergie "se croisent" pou une certaine valeur λ_c du paramètre, soit $E_1\lambda_c = E_2\lambda_c$ en d'autres termes, il y a dégénérescence pour la valeur λ

a. On considère maintenant un système proche du précédent, mais où quelque effet physique supplémentaire introduit des termes non-diagonaux dans le hamiltonien, qui s'écrit alors :

$$\mathsf{H}'(\lambda) = \begin{pmatrix} E_1(\lambda) & -K(\lambda) \\ -K(\lambda) & E_2(\lambda) \end{pmatrix} .$$

Calculer les nouveaux niveaux d'énergie, que l'on notera $E'_\pm(\lambda)$. Esquisser leurs graphes sur le schéma ci-dessus. Montrer qu'il n'y a plus croisement des niveaux, et donc plus de valeur du paramètre pour laquelle le hamiltonien serait dégénéré.

b. On suppose maintenant que les éléments diagonaux du hamiltonien sont aussi modifiés, de sorte qu'il s'écrit :

$$\mathsf{H}''(\lambda) = \begin{pmatrix} F_1(\lambda) & -K(\lambda) \\ -K(\lambda) & F_2(\lambda) \end{pmatrix} ,$$

les graphes des fonctions $F_1(\lambda)$ et $F_2(\lambda)$ ne se croisant plus dans la région des valeurs du paramètre λ à laquelle on s'intéresse. Montrer que, même dans ce cas plus général, il n'existe — sauf exception —plus de croisement des niveaux dans cette région.

c. Montrer que le hamiltonien initial H est invariant sous la symétrie représentée par l'opérateur

$$\mathsf{S} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} ,$$

autrement dit, que l'on a $[\mathsf{H}, \mathsf{S}] = 0$. [La symétrie représentée par S pourrait, par exemple être la réflexion d'espace, de sorte que les états stationnaires de H seraient l'un pair, l'autre impair.] Dans le cas particulier où le hamiltonien général H'' envisagé en **b** reste invariant sous la symétrie S, montrer que le croisement des niveaux reste possible.

Ce phénomène de levée de dégénérescence (sous l'effet d'une perturbation) est très général et trouve de nombreuses illustrations. La liaison chimique étudiée dans ce chapitre en offre une ; dans ce cas, le paramètre est la distance entre atomes (et la valeur critique de coalescence des niveaux se situe à l'infini). On en verra une autre au chapitre 4, section 6, dans l'étude des bandes d'énergie électroniques dans les solides. On retiendra cependant (voir **c**) qu'une perturbation ne peut empêcher les niveaux de se croiser si les états correspondants ont des symétries distinctes.

2.11 On considère le hamiltonien d'ordre 3 (2.5.17). Son invariance par permutation $|\mathrm{AB}\rangle \leftrightarrow |\mathrm{BA}\rangle$ conduit à définir une nouvelle base, notée provisoirement :

$$|\bullet\rangle = |\mathrm{AA}\rangle , \qquad |\pm\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\big(|\mathrm{AB}\rangle \pm |\mathrm{BA}\rangle\big) .$$

a. Écrire la matrice représentative du hamiltonien dans cette nouvelle base.

b. Calculer ses valeurs propres.

c. Expliciter l'état fondamental $|\mathrm{F}\rangle$ en exprimant les coefficients α et β en termes de N, L, et $\delta E = E_{\mathrm{AA}} - E_{\mathrm{AB}}$, et discuter les cas limites $E_{\mathrm{AA}} \ll E_{\mathrm{AB}}$ et $E_{\mathrm{AA}} \gg E_{\mathrm{AB}}$.

2.12 Dans l'espace des états d'un électron du benzène à l'approximation d'ordre 6 étudiée dans la section 6, soit R l'opérateur représentant une rotation d'un sixième de tour. Appliquer aux opérateurs R^2 et R^3 (représentant les rotations d'un tiers de tour et d'un demi-tour) les considérations développées dans la section 6D pour diagonaliser R. Montrer que leurs valeurs propres sont dégénérées d'ordre 2 et d'ordre 3 respectivement — ce qui confirme leur calcul direct à partir des valeurs propres de R (2.6.17).

2.13 On considère la description de l'atome de benzène dans l'approximation de la superposition des deux états "à la Kekule" (2.6.26).

a. Montrer que la diagonalisation de la restriction du hamiltonien total (pour les 6 électrons) à ce sous-espace à deux dimensions se raméne en fait à la diagonalisation du hamiltonien à un électron (2.6.6) dans le sous-espace à deux dimensions engendré par les vecteurs d'état $|1\&2\rangle$ et $|6\&1\rangle$.

b. Effectuer cette diagonalisation, en prêtant attention à la non-orthogonalité des états $|1\&2\rangle$ et $|6\&1\rangle$ (voir section 3E pour un calcul analogue). En déduire la valeur approchée de l'énergie de l'état fondamental du benzène dans cette approximation.

2.14 On considère une molécule de l'hydrocarbure cyclique $C_{\mathcal{N}}H_{\mathcal{N}}$ dans l'approximation des électrons indépendants (section 6D). Calculer explicitement, à partir des niveaux d'énergie individuels (2.6.27) l'énergie de l'état fondamental pour $\mathcal{N} = 1, 2, \ldots, 10$. On comparera les valeurs $E_0^{(\mathcal{N})}$ obtenues aux valeurs $\mathcal{N}(E_0 - K)$ d'un modèle "à la Kekule", comportant, dans le cas $\mathcal{N}$ pair, $\mathcal{N}/2$ liaisons de paires (d'énergie $2E_0 - 2K$) et, dans le cas $\mathcal{N}$ impair, $(\mathcal{N}-1)/2$ de ces liaisons plus un électron lié à un seul atome (d'énergie E_0).

2.15 Supposons que les électrons aient un spin $s = 1$. Comment serait alors constitué l'état fondamental des annulènes $C_{\mathcal{N}}H_{2\mathcal{N}+2}$ à l'approximation des électrons indépendants (il s'agit d'adapter à ce cas la discussion de la section 6D) ?

2.16 On généralise le modèle de la chaîne atomique de la section 6 au cas où l'on prend en compte pour le énième site atomique, non seulement l'état $|C_n, 0\rangle$ de l'électron d'énergie moyenne E_0 (l'état fondamental pour un atome isolé), mais également un état excité $|C_n, 1\rangle$ d'énergie propre E_1. On a donc, pour une chaîne de $\mathcal{N}$ électrons, un espace des états de dimension $2\mathcal{N}$, dont une base est donnée par les états localisés $\{\, |C_n, 0\rangle, |C_n, 1\rangle \mid n = 1, 2, \ldots, \mathcal{N} \,\}$. Le hamiltonien a pour éléments de matrice :

$$\begin{aligned}
\langle C_n, 0|H|C_p, 0\rangle &= E_0\, \delta_{np} - K_0(\delta_{n\,p+1} + \delta_{n\,p-1})\,, \\
\langle C_n, 1|H|C_p, 1\rangle &= E_1\, \delta_{np} - K_1(\delta_{n\,p+1} + \delta_{n\,p-1})\,, \\
\langle C_n, 0|H|C_p, 1\rangle &= -L(\delta_{n\,p+1} + \delta_{n\,p-1})\,.
\end{aligned}$$

a. Quelle est l'interprétation physique des différents termes ?

b. Calculer les éléments de matrice du hamiltonien dans la base des états cycliques $\{\, |k, 0\rangle, |k, 1\rangle \mid k = 1, 2, \ldots, \mathcal{N} \,\}$, où

$$|k, \varepsilon\rangle := \tfrac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} e^{ink\frac{2\pi}{\mathcal{N}}} |C_n, \varepsilon\rangle\,, \qquad \varepsilon = 0, 1.$$

c. Montrer que la diagonalisation du hamiltonien est alors réduite à celle de matrices 2×2, et expliciter ses valeurs propres.

d. En déduire, à la limite où $\mathcal{N}$ tend vers l'infini, l'existence d'un spectre en énergie constitué de deux bandes, dont on explicitera les limites. Vérifier le calcul en considérant le cas particulier $L = 0$.

2.17 On s'intéresse maintenant au cas d'un réseau unidimensionnel "dimérisé", qui, au lieu d'être constitué d'atomes régulièrement espacés, voit ces atomes se rapprocher en paires (dimères). Cette situation connaît de nombreuses applications en physique des solides (transition de Peierls).

Dans un modèle de sites discrets analogue à celui étudié dans la section 7A, cette rupture de symétrie rend distincts les éléments de matrice du hamiltonien entre un état de localisation atomique et ses deux voisins. En d'autres termes : $\langle \mathrm{C}_{2n-1}|H|\mathrm{C}_{2n}\rangle = -K$ et $\langle \mathrm{C}_{2n}|H|\mathrm{C}_{2n+1}\rangle = -K'$, avec $K \neq K'$, les éléments de matrice diagonaux restant tous égaux à E_0.

a. Montrer que la périodicité du réseau (de 2 en 2 désormais), implique pour les états propres du hamiltonien la forme

$$|k\rangle = A \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} e^{ink\alpha} \left[a|\mathrm{C}_{2n}\rangle + b|\mathrm{C}_{2n+1}\rangle \right], \qquad k = 1, 2, \ldots, \mathcal{N}, \qquad (\alpha = \tfrac{2\pi}{\mathcal{N}}).$$

b. En diagonalisant le hamiltonien, obtenir les valeurs propres de l'énergie, et montrer que, à la limite $\mathcal{N} \to \infty$, elles forment deux bandes, séparées par un hiatus de largeur $|K - K'|$.

c. La dimérisation peut, pour certains conducteurs organiques, se produire par simple chauffage. Montrer que dans ce cas, en supposant un système à 1 électron de conduction par atome, le corps initialement conducteur peut devenir isolant.

Chapitre 3

Évolution temporelle

Ce chapitre est consacré à la description générale de l'évolution temporelle en théorie quantique. Il nous fournira un premier exemple, essentiel, du lien entre invariances et propriétés physiques : le théorème de Wigner nous permettra d'inférer, à partir de l'invariance par translation de temps, l'existence d'une propriété physique, que nous identifierons à l'énergie, retrouvant ainsi l'opérateur hamiltonien introduit au chapitre précédent. Le formalisme général sera concrétisé par l'étude d'un exemple particulier, l'échange de charge dans la réaction $H^+ + H \rightarrow H^+ + H$, exemple lié à l'ion H_2^+ étudié au chapitre précédent.

1 L'opérateur d'évolution

A Invariance par translation de temps

Nous cherchons à caractériser l'évolution temporelle d'un système quantique, plus précisément, l'évolution de ses états. À un instant t quelconque, l'état de ce système est donné par un certain vecteur unitaire $v(t)$ de l'espace de Hilbert $\mathcal{H}$ de ses états. Avec le passage du temps, $v(t)$ décrit une "trajectoire" dans $\mathcal{H}$ (plus précisément : sur la sphère de rayon unité dans $\mathcal{H}$). Supposons d'abord l'environnement du système indépendant du temps ; un tel système est dit "conservatif" (pour des raisons qui apparaîtront à la section 5.B). Les règles qui dictent son comportement sont alors invariantes par translation de temps. Ce comportement est entièrement caractérisé par les amplitudes de transition entre états du système et les probabilités qui en découlent. Considérons une telle transition entre deux états. Puisque les états varient au cours du temps, il faut préciser à quels instants l'on s'intéresse à cette transition. Comparons alors la transition $w(t_1) \leftarrow v(t_1)$ entre deux états à l'instant t_1 et la transition $w(t_2) \leftarrow v(t_2)$ à l'instant t_2, entre les états obtenus à partir des précédents par l'évolution du système entre t_1 et t_2 (figure **3.1**). L'invariance par translation de temps implique alors que les probabilités de ces deux transitions sont égales. Autrement dit :

$$\left|\big(w(t_1), v(t_1)\big)\right|^2 = \left|\big(w(t_2), v(t_2)\big)\right|^2 . \tag{3.1.1}$$

Ainsi, l'évolution de t_1 à t_2, qui à tout vecteur d'état à l'instant t_1 fait correspondre le vecteur d'état à l'instant t_2, est-elle une application de l'espace des états $\mathcal{H}$ sur lui-même qui préserve le module des produits scalaires. Nous sommes donc

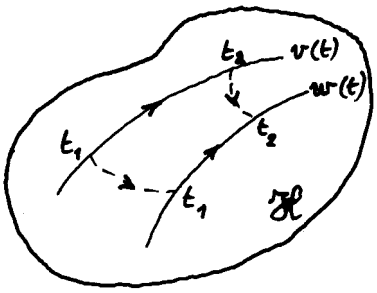


FIG. 3.1 – **L'évolution temporelle**
Pour un système conservatif, la probabilité de transition entre deux états ne dépend pas de l'instant considéré.

exactement dans les conditions d'application du théorème de Wigner (chapitre 1, section 8) et pouvons conclure que cette application est réalisée par un opérateur linéaire dépendant des instants t_1 et t_2, $\mathcal{U}(t_2, t_1)$,

$$v(t_2) = \mathcal{U}(t_2, t_1)\, v(t_1)\,, \tag{3.1.2}$$

de nature unitaire :

$$\mathcal{U}^\dagger(t_2, t_1) = \mathcal{U}^{-1}(t_2, t_1)\,. \tag{3.1.3}$$

(On montre, exercice **3.1**, que $\mathcal{U}$ ne peut *pas* être anti-unitaire.) Cet opérateur est appelé "opérateur d'évolution" entre les instants t_1 et t_2. Outre son unitarité, il présente deux caractéristiques découlant immédiatement de sa signification physique. D'une part, l'évolution entre un instant et lui-même est évidemment la transformation identité, de sorte que

$$\mathcal{U}(t, t) = I\,, \quad \forall\, t\,. \tag{3.1.4}$$

D'autre part, l'évolution peut être considérée "à l'envers", de t_2 vers t_1 ; remarquons d'ailleurs que nous n'avons rien dit sur l'ordre respectif de t_1 et t_2. Le système étant conservatif, nous postulons que cet ordre est indifférent : il n'y a pas de "flèche du temps". On peut donc écrire :

$$v(t_1) = \mathcal{U}(t_1, t_2)\, v(t_2)\,, \tag{3.1.5}$$

ce qui, par comparaison avec (3.1.2), montre que

$$\mathcal{U}(t_1, t_2) = \mathcal{U}^{-1}(t_2, t_1)\,. \tag{3.1.6}$$

Le cas des systèmes non-conservatifs (environnement dépendant du temps) ne sera envisagé que dans la section 6.

B Évolution et grandeurs conservées

Si la présentation précédente paraît quelque peu abstraite, on peut tenter de la concrétiser comme suit. Supposons que le système possède au moins une

grandeur physique A dont les états propres à un instant t_1, disons $\{u_n(t_1)\}$, le sont toujours à un autre instant quelconque t_2. En d'autres termes, on a :

$$\begin{cases} Au_n(t_1) = a_n u_n(t_1)\,, \\ Au_n(t_2) = a_n u_n(t_2)\,. \end{cases} \tag{3.1.7}$$

Si le système est caractérisé par la valeur (propre) a_n de A à l'instant t_1 (c'est-à-dire que A "a la valeur a_n"), il le reste à tout instant t_2. On dira tout naturellement que la valeur a_n est "conservée" ; si cela est vrai pour toutes les valeurs propres de A, on dira que la grandeur physique A est conservée. L'existence de telles grandeurs quantiques est plus que plausible compte tenu de leur importance au niveau classique — et du minimum de cohérence attendu entre les théories classique et quantique sur des points aussi fondamentaux. Nous pourrons d'ailleurs plus loin (section 5) caractériser ces grandeurs conservées. La conservation d'une grandeur A, ce que l'on peut appeler d'après (3.1.7) la stabilité temporelle de ses vecteurs propres, n'implique pas la constance de ceux-ci. Tout au plus peut-on dire que les vecteurs propres $u_n(t_1)$ et $u_n(t_2)$ correspondant à la même valeur propre a_n de A (que, par simplicité, nous supposons non-dégénérée) sont colinéaires. Étant tous deux normés, ils (ne) peuvent différer (que) par un facteur de phase :

$$u_n(t_2) = e^{i\alpha_n(t_2,t_1)}\, u_n(t_1)\,. \tag{3.1.8}$$

Nous verrons bientôt que ce facteur de phase, s'il est très simple, n'est pas trivial. Il y a à la fois permanence de l'*état* (propre) du système (comme état propre de A), et changement du *vecteur* d'état qui le caractérise.

Étant donné l'indifférence temporelle des états propres de A, les probabilités de transition de deux états successifs $v(t_1)$ et $v(t_2)$ vers l'un de **ces** états, caractérisé par les vecteurs $u_n(t_1)$ et $u_n(t_2)$ respectivement, doivent être égales :

$$\big|\big(u_n(t_1), v(t_1)\big)\big|^2 = \big|\big(u_n(t_2), v(t_2)\big)\big|^2\,. \tag{3.1.9}$$

Les conditions du théorème de Wigner sont donc remplies au moins pour une base $\{u_n(t)\}$, aux deux instants successifs ; comme on le voit en remontant à la démonstration de ce théorème (chapitre 1, section 8), cela suffit à établir sa conclusion, à savoir l'existence d'un opérateur unitaire $\mathcal{U}(t_2,t_1)$ reliant $v(t_2)$ à $v(t_1)$. C'est l'*opérateur d'évolution* de t_1 à t_2 défini en (3.1.2).

À la vérité, le passage par les états propres $\{u_n(t)\}$ de la grandeur conservée A nous en apprend même un peu plus. De fait, à cause de (3.1.8), on a

$$\big(v(t_2), u_n(t_2)\big) = e^{i\alpha_n(t_2,t_1)}\big(v(t_2), u_n(t_1)\big)\,. \tag{3.1.10}$$

Par ailleurs, l'unitarité de $\mathcal{U}$ implique

$$\begin{aligned} \big(v(t_2), u_n(t_2)\big) &= \big(\mathcal{U}(t_2,t_1)v(t_1), \mathcal{U}(t_2,t_1)u_n(t_1)\big) \\ &= \big(v(t_1), \mathcal{U}^\dagger(t_2,t_1)\mathcal{U}(t_2,t_1)u_n(t_1)\big) \\ &= \big(v(t_1), u_n(t_1)\big)\,. \end{aligned} \tag{3.1.11}$$

On voit donc, en utilisant la propriété de conjugaison (1.1.1) des produits scalaires, que

$$\big(u_n(t_1), v(t_2)\big) = e^{i\alpha_n(t_2,t_1)}\big(u_n(t_1), v(t_1)\big) \tag{3.1.12}$$

Autrement dit, les vecteurs $v(t_2)$ et $v(t_1)$ ont mêmes composantes dans la base $\{u_n(t_1)\}$ — à la phase $\alpha_n(t_2,t_1)$ près. Une telle base est donc particulièrement commode pour étudier l'évolution temporelle d'un état $v(t)$ quelconque.

On peut enfin examiner les conséquences de cette situation pour l'opérateur d'évolution $\mathcal{U}(t_2,t_1)$ lui-même. La relation (3.1.2) est valable pour tous les états, en particulier pour ceux de la base $\{u_n(t)\}$:

$$u_n(t_2) = \mathcal{U}(t_2,t_1)\, u_n(t_1)\,. \tag{3.1.13}$$

Comparant cette dernière expression à (3.1.8), on voit que

$$\mathcal{U}(t_2,t_1)\, u_n(t_1) = e^{i\alpha_n(t_2,t_1)}\, u_n(t_1)\,. \tag{3.1.14}$$

L'opérateur $\mathcal{U}(t_2,t_1)$ est donc diagonal dans la base $\{u_n(t_1)\}$ et ses éléments de matrice diagonaux — c'est-à-dire ses valeurs propres — sont les facteurs de phase $e^{i\alpha_n(t_2,t_1)}$. L'unitarité de $\mathcal{U}$ est ainsi manifeste. De plus, et toujours en supposant qu'il n'y a pas dégénérescence (tous les $e^{i\alpha_n}$ sont différents), on voit que les états $\{u_n\}$ caractérisent l'opérateur d'évolution $\mathcal{U}$ lui-même et non pas la grandeur physique A conservée particulière dont nous sommes partis. C'est dire, inversement, que *toutes* les grandeurs conservées ont mêmes états propres, ceux de l'opérateur d'évolution (leurs valeurs propres différant bien évidemment en général).

C Instants et intervalle de temps

Ces premiers résultats ont été présentés sous une forme jusqu'ici plus générale que de besoin pour notre objectif présent, la description de systèmes quantiques conservatifs. De fait, nous verrons dans la section 6, que ce formalisme, impliquant l'existence d'un opérateur d'évolution unitaire, possède une validité plus large que les hypothèses qui nous ont permis de l'établir, et s'applique encore à toute une classe de systèmes quantiques. Revenant cependant aux *systèmes conservatifs*, nous pouvons préciser la forme de l'opérateur d'évolution $\mathcal{U}(t_2,t_1)$. En effet, l'idée même d'invariance par translation de temps, déjà invoquée pour assurer l'existence de l'opérateur $\mathcal{U}(t_2,t_1)$, implique de surcroît que l'évolution du système, *puisqu'il est conservatif*, est la même si l'instant initial t_1 et l'instant final t_2 subissent un même décalage pour devenir

$$\begin{cases} t_1' = t_1 + \tau\,, \\ t_2' = t_2 + \tau\,. \end{cases} \tag{3.1.15}$$

L'intervalle de temps écoulé est le même dans les deux cas, soit :

$$\Delta t = t_2 - t_1 = t_2' - t_1'\,. \tag{3.1.16}$$

Précisons cette idée. Considérons un phénomène tel que la chute d'une feuille de platane dans l'air ou la germination d'un haricot. Les lois qui les régissent — gravitation et résistance de l'air dans un cas, réactions biochimiques dans l'autre — sont évidemment les mêmes au solstice d'hiver et au solstice d'été. Pourtant, la hauteur de chute de la feuille pendant une seconde, et plus encore la croissance de la plantule pendant une semaine ne seront certainement pas les mêmes du 21 au 28 décembre et du 21 au 28 juin, puisqu'elles seront influencées

par la température et l'humidité de l'air ambiant — c'est-à-dire par les conditions extérieures. L'intervalle écoulé, le même dans les deux cas, ne suffit pas à caractériser l'évolution de ces systèmes, qui dépend explicitement de l'instant initial. Supposons par contre la feuille ou la graine séparées du monde extérieur, et les expériences faites dans un laboratoire isolé, à température, pression, humidité, etc., constantes, indépendantes des aléas météorologiques. Il est clair, dans ces conditions, que les résultats, hauteur de chute et longueur de pousse, ne dépendront *que* de la durée de l'expérience, quels que soient le jour et l'heure où elle débute. C'est d'ailleurs sur cette propriété essentielle qu'est fondée la possibilité de reproduire toute expérience, exigence nécessaire à l'existence même de la démarche expérimentale ! Que cette propriété ne vaille que pour des systèmes conservatifs explique précisément la nécessité de laboratoires où les systèmes étudiés sont préservés, du mieux possible, de toute influence extérieure. Ainsi donc, pour un système conservatif, nous pouvons affirmer que l'évolution est la même entre deux paires d'instants (t_1, t_2) et (t'_1, t'_2) tels que l'intervalle qui les sépare soit le même (voir (3.1.15) et (3.1.16)), et nous pouvons écrire :

$$\mathcal{U}(t_2, t_1) = \mathcal{U}(t_2 + \tau, t_1 + \tau)\,. \tag{3.1.17}$$

Pour qu'une telle égalité soit vraie quel que soit le décalage τ, il suffit et il faut que $\mathcal{U}$ ne dépende que de l'intervalle de temps écoulé Δt (3.1.16). On peut le voir immédiatement : choisissant $\tau = -t_1$ dans (3.1.17) et définissant

$$U(s) := \mathcal{U}(s, 0)\,, \tag{3.1.18}$$

on peut écrire :

$$\mathcal{U}(t_2, t_1) = U(t_2 - t_1)\,, \tag{3.1.19}$$

soit encore :

$$\mathcal{U}(t + \Delta t, t) = U(\Delta t)\,, \tag{3.1.20}$$

montrant que l'évolution entre deux instants ne dépend que de l'intervalle de temps écoulé entre ces deux instants, et non de l'instant initial (ou final) lui-même. L'opérateur $U(\Delta t)$ fonction d'une seule variable, l'intervalle Δt, est l'opérateur d'évolution *pendant un intervalle* Δt, alors que $\mathcal{U}(t_2, t_1)$ fonction de deux variables, les instants initial t_1 et final t_2, est l'opérateur d'évolution *depuis l'instant* t_1 *jusqu'à l'instant* t_2. Bien entendu, U est unitaire :

$$U^\dagger(\Delta t) = U^{-1}(\Delta t)\,. \tag{3.1.21}$$

2 Le groupe d'évolution et son générateur

A La représentation du groupe d'évolution

Nous nous intéressons maintenant, non plus à *un* opérateur d'évolution (entre deux instants donnés), mais à l'ensemble de ces opérateurs (pour tous les couples d'instants). Envisageons ainsi une double séquence évolutive, de t_1 à t_2, puis de t_2 à t_3. Un vecteur d'état v évolue selon :

$$\begin{cases} v(t_2) = \mathcal{U}(t_2, t_1)\, v(t_1)\,, \\ v(t_3) = \mathcal{U}(t_3, t_2)\, v(t_2)\,, \end{cases} \tag{3.2.1}$$

soit encore

$$v(t_3) = \mathcal{U}(t_3, t_2)\,\mathcal{U}(t_2, t_1)\,v(t_1)\,. \tag{3.2.2}$$

Mais cette évolution peut être également envisagée globalement, de t_1 à t_3. Dans ce cas, on écrit :

$$v(t_3) = \mathcal{U}(t_3, t_1)\,v(t_1)\,. \tag{3.2.3}$$

Puisque l'état $v(t_1)$ est un vecteur quelconque de l'espace des états, les deux relations (3.2.2) et (3.2.3) impliquent une loi de composition pour les opérateurs d'évolution :

$$\mathcal{U}(t_3, t_2)\,\mathcal{U}(t_2, t_1) = \mathcal{U}(t_3, t_1)\,. \tag{3.2.4}$$

Par ailleurs, rappelons (voir section 1) que l'évolution entre deux instants identiques, de t à t, se réduit à l'identité :

$$\mathcal{U}(t, t) = I\,, \tag{3.2.5}$$

et que l'évolution entre deux instants peut être considérée dans les deux sens, de t_1 à t_2, mais aussi de t_2 à t_1, conduisant à

$$\mathcal{U}(t_1, t_2) = \mathcal{U}^{-1}(t_2, t_1) \tag{3.2.6}$$

(on aurait le même résultat en posant $t_3 = t_1$ dans (3.2.4) et en utilisant (3.2.5)). Notons au passage qu'il est possible de définir et d'étudier en détail l'opération de "renversement du temps" (exercice **3.2**).

Ces propriétés deviennent plus fortes encore, si l'on considère les systèmes conservatifs qui sont régis par des opérateurs d'évolution par intervalles, U, définis par (3.1.18). Posant $t_2 = t_1 + \Delta t$ et $t_3 = t_2 + \Delta t'$, (3.2.4), (3.2.5) et (3.2.6) deviennent respectivement :

$$U(\Delta t')U(\Delta t) = U(\Delta t' + \Delta t)\,, \tag{3.2.7}$$

$$U(0) = I\,, \tag{3.2.8}$$

$$U(-\Delta t) = U^{-1}(\Delta t)\,. \tag{3.2.9}$$

Autrement dit, à tout intervalle de temps Δt est associé un opérateur unitaire $U(\Delta t)$, et la multiplication de ces opérateurs correspond à l'addition des intervalles, c'est-à-dire l'opération même qui définit le groupe des translations de temps, ou "groupe d'évolution". La correspondance $\Delta t \to U(\Delta t)$ définit un homomorphisme du groupe (additif) d'évolution temporelle dans le groupe (multiplicatif) des opérateurs unitaires de l'espace des états. Les opérateurs U forment ce que l'on appelle une *représentation unitaire* du groupe d'évolution. On remarquera que l'ensemble des opérateurs d'évolution entre deux instants $\mathcal{U}(t_2, t_1)$ ne présente pas une telle propriété, dans la mesure où l'on ne peut donner sens à la composition des évolutions entre (t_1, t_2) et (t_3, t_4) si $t_2 \neq t_3$; il n'y a donc pas de structure de groupe.

Nous allons poursuivre l'étude des opérateurs U en allégeant quelque peu la notation. Nous écrirons désormais souvent $U(t)$ au lieu de $U(\Delta t)$; mais il faudra nous souvenir que l'argument de l'opérateur d'évolution U d'un système conservatif est un intervalle de temps, et non un instant.

B Le générateur

Nous avons vu au chapitre 1 (section 3) qu'il existe une étroite relation entre opérateurs unitaires et hermitiques. Nous nous intéressons ainsi à la famille d'opérateurs hermitiques $A(t)$ tels que les opérateurs unitaires d'évolution puissent s'écrire sous forme exponentielle :

$$U(t) = \exp\big(iA(t)\big)\,, \qquad \forall\ t \in \mathbb{R}\,. \tag{3.2.10}$$

Les propriétés de groupe (3.2.7)–(3.2.9) des opérateurs U vont imposer une forte contrainte sur la dépendance fonctionnelle en temps de $A(t)$. À partir de la relation (3.2.8), nous supposerons qu'il est possible de développer $U(t)$ en série entière au voisinage de l'opérateur identité, soit :

$$U(t) = I + L_1 t + L_2 t^2 + \cdots + L_n t^n + \cdots\,, \tag{3.2.11}$$

où les opérateurs $L_1, L_2, \ldots$, indépendants du temps, sont pour l'instant inconnus. La propriété fonctionnelle des opérateurs $U(t)$ qui les constitue en représentation du groupe d'évolution s'écrit

$$U(t)\,U(t') = U(t+t')\,, \tag{3.2.12}$$

soit, en termes du développement (3.2.11) :

$$\begin{aligned}(I + L_1 t + L_2 t^2 + \cdots)(I + L_1 t' + L_2 t'^2 + \cdots)& \\ = I + L_1(t+t') + L_2(t+t')^2 + \cdots&\end{aligned} \tag{3.2.13}$$

Identifions les termes d'ordre successif en t, t'. Cette identification, automatique à l'ordre 0 ($II = I$) et à l'ordre 1 ($L_1 t + L_1 t' = L_1(t+t')$), requiert à l'ordre 2 :

$$L_2 t^2 + L_1^2 tt' + L_2 t'^2 = L_2(t+t')^2\,, \tag{3.2.14}$$

soit

$$L_2 = \tfrac{1}{2}\,L_1^2\,. \tag{3.2.15}$$

On calculerait de même les termes suivants (exercice **3.3**) pour aboutir à la relation générale

$$L_n = \tfrac{1}{n!}\,L_1^n\,. \tag{3.2.16}$$

L'opérateur $U(t)$ prend alors la forme

$$\begin{aligned}U(t) &= I + L_1 t + \tfrac{1}{2}\,L_1^2\,t^2 + \cdots + \tfrac{1}{n!}\,L_1^n\,t + \cdots \\ &= \exp(L_1 t)\,,\end{aligned} \tag{3.2.17}$$

d'après la définition même de l'exponentiation (voir (1.3.23)), qui joue bien ici son rôle fondamental de transfert d'une loi additive vers une loi multiplicative (voir (3.2.12)). Reste enfin à assurer l'unitarité de $U(t)$ tel qu'il est défini par (3.2.17) en terme de L_1. D'après (1.3.24), L_1 doit être anti-hermitique ; nous écrirons (avec un choix de signe aussi arbitraire que conventionnel) :

$$L_1 = -i\Omega\,, \tag{3.2.18}$$

où Ω est un opérateur hermitique. Finalement :

$$U(t) = \exp(-i\Omega t)\,. \tag{3.2.19}$$

En d'autres termes, la propriété de groupe (3.2.12) des $U(t)$ aboutit à donner aux opérateurs $K(t)$ hermitiques associés une dépendance linéaire en t. *La famille des opérateurs unitaires d'évolution $U(t)$ est ainsi entièrement caractérisée par un opérateur hermitique Ω indépendant du temps.* Pour un petit intervalle de temps δt, l'opérateur d'évolution $U(\delta t)$ s'écrit au premier ordre :

$$U(\delta t) = I - i\Omega\,\delta t + \mathcal{O}(\delta t^2)\,. \tag{3.2.20}$$

Du fait que Ω détermine ainsi l'évolution infinitésimale, on l'appelle "générateur d'évolution" (ou des translations de temps) ; Ω est caractéristique du système considéré, de ses propriétés et de ses interactions.

Une fois décidée de la développabilité des opérateurs unitaires $U(t)$, la démonstration précédente est indépendante de leur interprétation physique. C'est un résultat général, connu sous le nom de *théorème de Stone-Naimark-Ambrose-Godement* (et dont la preuve mathématique rigoureuse n'est pas aussi simple qu'il y paraît ici), que toute représentation unitaire d'un groupe à un paramètre possède un générateur hermitique qui, par exponentiation, fournit les opérateurs unitaires de ladite représentation. Ce résultat sera plusieurs fois utilisé.

C L'équation différentielle d'évolution

L'opérateur d'évolution $U(t)$ d'un système conservatif et son générateur Ω sont donc directement liés aux deux points de vue possibles, global et local respectivement, que l'on peut adopter sur l'évolution du système. La physique classique nous a habitués à cette dualité : en mécanique, par exemple, la trajectoire d'un point matériel peut être déterminée, soit globalement à l'aide d'un principe variationnel (le principe de moindre action), soit localement, de proche en proche, à l'aide d'une équation différentielle (la loi de Newton). De même, dans le formalisme quantique, on peut considérer l'évolution globale d'un état depuis un instant t_1 jusqu'à un instant t_2 ; elle est gouvernée par l'opérateur unitaire d'évolution sur l'intervalle $t_2 - t_1$:

$$v(t_2) = U(t_2 - t_1)\,v(t_1)\,. \tag{3.2.21}$$

On peut aussi s'intéresser à l'évolution sur un intervalle infinitésimal δt au voisinage de l'instant t :

$$v(t + \delta t) = U(\delta t)\,v(t)\,. \tag{3.2.22}$$

Utilisant alors l'expression (3.2.20) pour l'opérateur d'évolution infinitésimal, il vient

$$v(t + \delta t) = \big(I - i\Omega\,\delta t + \mathcal{O}(\delta t^2)\big)\,v(t)\,, \tag{3.2.23}$$

qui se réécrit encore :

$$i\,\frac{v(t + \delta t) - v(t)}{\delta t} = \Omega\,v(t) + \mathcal{O}(\delta t)\,. \tag{3.2.24}$$

Observons que le premier membre de cette équation est parfaitement bien défini en tant que vecteur de l'espace de Hilbert $\mathcal{H}$, puisqu'il s'agit d'une combinaison linéaire de deux vecteurs de $\mathcal{H}$. L'équation (3.2.24) elle-même, montre que la limite de ce premier membre lorsque $\delta t \to 0$ existe et définit la *dérivée* par rapport au temps du vecteur d'état $v(t)$:

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} := \lim_{\delta t \to 0}\ \frac{v(t + \delta t) - v(t)}{\delta t}\,. \tag{3.2.25}$$

On obtient finalement l'*équation différentielle d'évolution*

$$i\,\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = \Omega\, v(t)\,, \tag{3.2.26}$$

qui montre le rôle joué par Ω pour engendrer (infinitésimalement) l'évolution des états du système. Bien entendu, nous connaissons déjà la solution générale de cette équation différentielle qui s'intègre "comme si" $v(t)$ était une simple fonction numérique, pour aboutir à l'évolution unitaire :

$$v(t_2) = \exp\big(-i\Omega(t_2 - t_1)\big)\, v(t_1)\,. \tag{3.2.27}$$

3 L'opérateur d'énergie, ou hamiltonien

A Interprétation du générateur

Le générateur d'évolution Ω est un opérateur hermitique. À ce titre, il semble tout désigné pour représenter une grandeur physique du système, propriété vraisemblablement d'intérêt majeur, vu l'importance du rôle joué par Ω. Nous allons donner une telle interprétation physique de Ω en considérant ses états propres. Soient $\{u_n\}$ ceux-ci, et $\{\omega_n\}$ les valeurs propres correspondantes :

$$\Omega\, u_n = \omega_n\, u_n \tag{3.3.1}$$

(rappelons que les $\{u_n\}$ ne sont définis qu'à une phase près, et admettons qu'un choix de phase a été effectué). Étudions pour commencer l'évolution temporelle d'un état particulier $v_n(t)$ qui se trouve coïncider avec l'un des états propres de Ω, soit u_n, à un instant que l'on peut arbitrairement prendre pour origine :

$$v_n(0) = u_n\,. \tag{3.3.2}$$

À un autre instant, t, on aura :

$$\begin{aligned} v_n(t) &= U(t)\, v_n(0) \\ &= \exp(-i\Omega t)\, u_n\,. \end{aligned} \tag{3.3.3}$$

Or u_n, vecteur propre de Ω, l'est également de tout opérateur fonction de Ω, avec la valeur propre correspondant à ladite fonction (cf. exercice **1.10**) :

$$v_n(t) = e^{-i\omega_n t}\, u_n\,. \tag{3.3.4}$$

Le vecteur $v_n(t)$ reste au cours du temps colinéaire à u_n , n'en différant que par un facteur de phase, et correspond donc au même état physique, c'est-à-dire à l'état propre de Ω de valeur propre ω_n. Ainsi, les états propres de Ω le restent au cours du temps — ce sont les états *stationnaires* (voir *Rudiments*, chapitre 5, section 1A). Ils doivent donc être identifiés aux états propres de l'énergie et c'est à cette grandeur physique qu'est lié l'opérateur Ω.

La relation entre le générateur Ω et l'énergie apparaît clairement, si l'on considère la dépendance en temps de l'amplitude de transition depuis un état $v(t)$ *quelconque* vers l'un des états stationnaires u_n (voir *Rudiments*, chapitre 5,

section 1B). La dépendance temporelle de cette amplitude peut être explicitée grâce à notre connaissance de l'opérateur d'évolution. En effet :

$$\begin{aligned}\big(u_n, v(t)\big) &= \big(u_n, U(t)\, v(0)\big) \\ &= \big(U^\dagger(t) u_n, v(0)\big) = \big(\exp(i\Omega t) u_n, v(0)\big) = \big(e^{i\omega_n t} u_n, v(0)\big) \\ &= e^{-i\omega_n t}\big(u_n, v(0)\big)\,. \end{aligned} \tag{3.3.5}$$

On constate que les amplitudes de transition vers un état stationnaire ont une dépendance harmonique, avec une pulsation précisément donnée par la valeur propre de Ω correspondant à cet état stationnaire. Or, nous savons (*Rudiments*, chapitre 2, section 3B) qu'à un facteur de conversion d'unité $\hbar$ près, la pulsation ω_n est aussi l'énergie E_n — bien définie — de l'état stationnaire :

$$E_n = \hbar\omega_n\,. \tag{3.3.6}$$

Les valeurs propres $\{E_n\}$ sont celles de l'opérateur énergie, le hamiltonien H introduit au chapitre précédent, et dont les états stationnaires sont les états propres. Les états propres des opérateurs H et Ω étant les mêmes, et leurs valeurs propres étant identiques à un facteur $\hbar$ près (3.3.6), nous aboutissons à la conclusion que ces deux opérateurs sont eux mêmes identiques, au facteur $\hbar$ près :

$$H = \hbar\Omega\,. \tag{3.3.7}$$

C'est donc tout bonnement l'énergie d'un système qui gouverne son évolution temporelle. L'opérateur d'évolution $U(t)$ s'écrit directement en terme de l'opérateur énergie H :

$$U(t) = \exp(-iHt/\hbar)\,. \tag{3.3.8}$$

Notons que si le hamiltonien H détermine l'opérateur d'évolution, le calcul explicite de ce dernier par exponentiation est souvent impraticable. Mais on peut alors s'en remettre à une équation différentielle, puisque de (3.3.8) on tire immédiatement

$$i\hbar\,\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} = HU(t)\,. \tag{3.3.9}$$

De ce même point de vue local, l'équation différentielle d'évolution (3.2.26) s'écrit :

$$i\hbar\,\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = Hv(t)\,. \tag{3.3.10}$$

Sous cette forme, elle est appelée "équation de Schrödinger". Nous préciserons "équation de Schrödinger abstraite" — pour la distinguer de l'"équation de Schrödinger concrète" obtenue lorsqu'on spécifie l'expression de H en terme des autres grandeurs physiques du système, telles que position, quantité de mouvement, etc. (voir chapitre 5). Dorénavant, conformément à la convention usuelle et utile déjà introduite dans *Rudiments*, nous travaillerons le plus souvent dans un système d'unités où $\hbar$ est prise pour unité d'action et devient sans dimension. Il y a, dans un tel système d'unités, identité entre le générateur d'évolution et l'énergie, de sorte que les deux dernières formules (3.3.8) et (3.3.10) s'écrivent

$$U(t) = \exp(-iHt)\,, \tag{3.3.11}$$

et

$$i\,\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = Hv(t)\,. \tag{3.3.12}$$

B Additivité de l'énergie

Considérons un système quantique $\mathcal{S}$ composé de deux sous-systèmes $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$. Chacun est doté de son espace des états, soit $\mathcal{H}_1$ et $\mathcal{H}_2$, et l'espace des états du système total est, nous l'avons vu (chapitre 1, section 9), le produit tensoriel :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \,. \tag{3.3.13}$$

Soit à l'instant $t = 0$ un état v du système $\mathcal{S}$, produit tensoriel de deux états $v_1(0)$ et $v_2(0)$ de $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$ respectivement :

$$v(0) = v_1(0) \otimes v_2(0) \,. \tag{3.3.14}$$

Dans un tel état, dont la forme n'est pas la plus générale, chaque sous-système est dans un état bien défini : v_1 pour $\mathcal{S}_1$ et v_2 pour $\mathcal{S}_2$. Supposons maintenant que ces deux sous-systèmes soient sans interaction mutuelle. Ceci revient à dire que chaque sous-système évolue indépendamment comme s'il était isolé. Autrement dit, à l'instant t, l'état du système total $\mathcal{S}$ est de la forme

$$v(t) = v_1(t) \otimes v_2(t) \,, \tag{3.3.15}$$

où $v_1(t)$ et $v_2(t)$ sont les états qui résultent des évolutions autonomes de $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$ gouvernées par les opérateurs unitaires U_1 et U_2 :

$$\begin{aligned} v_1(t) &= U_1(t)\, v_1(0) \,, \\ v_2(t) &= U_2(t)\, v_2(0) \,. \end{aligned} \tag{3.3.16}$$

Ainsi donc :

$$v(t) = U_1(t)\, v_1(0) \otimes U_2(t)\, v_2(0) \,, \tag{3.3.17}$$

ce qui équivaut à dire que l'opérateur d'évolution global $U(t)$ dans $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ est le produit tensoriel des opérateurs d'évolution individuels :

$$U(t) = U_1(t) \otimes U_2(t) \,. \tag{3.3.18}$$

On peut maintenant établir la forme du générateur de $U(t)$, c'est-à-dire du hamiltonien H du système total. En effet, (3.3.18) se réécrit alors

$$\exp(-iHt) = \exp(-iH_1 t) \otimes \exp(-iH_2 t) \,, \tag{3.3.19}$$

en exprimant U_1 et U_2 à l'aide des hamiltoniens H_1 et H_2 de $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$. En développant cette relation au premier ordre au voisinage de l'origine $t = 0$, il vient

$$(I - iHt + \cdots) = (I_1 - iH_1 t + \cdots) \otimes (I_2 - iH_2 t + \cdots) \,, \tag{3.3.20}$$

soit, finalement :

$$H = H_1 \otimes I_2 + I_1 \otimes H_2 \,. \tag{3.3.21}$$

Cette relation est souvent écrite plus simplement :

$$H = H_1 + H_2 \,. \tag{3.3.22}$$

Encore faut-il se rappeler qu'il s'agit là d'un abus d'écriture puisque, a priori, les trois opérateurs H, H_1 et H_2 opèrent dans trois espaces de Hilbert différents $\mathcal{H}$,

$\mathcal{H}_1$ et $\mathcal{H}_2$. C'est l'écriture développée (3.3.21) qui donne un sens à la formule (3.3.22). Ainsi donc le hamiltonien total est-il somme des hamiltoniens individuels : *l'énergie est additive — pour des systèmes sans interaction.*

Dans le cas où les systèmes $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$ interagissent, on écrira alors tout naturellement :

$$H = H_1 + H_2 + V\,, \tag{3.3.23}$$

le terme supplémentaire V, agissant "à la fois" dans $\mathcal{H}_1$ et $\mathcal{H}_2$, est appelé "hamiltonien d'interaction". Le hamiltonien total n'étant plus une somme d'opérateurs individuels de la forme (3.3.21), l'opérateur d'évolution $U(t) = \exp(-iHt)$ n'est plus un produit tensoriel de la forme (3.3.18). Il en résulte qu'un état initial factorisé du type (3.3.14) n'évolue pas en un état factorisé de même type (3.3.15). Autrement dit, les évolutions des deux sous-systèmes ne sont plus indépendantes — ce qui traduit leur interaction.

4 Évolution d'un état quelconque

A Formalisme général

D'après ce qui précède, il suffit en principe de connaître le hamiltonien H d'un système quantique pour déterminer son évolution temporelle, soit en calculant $U(t)$ par exponentiation selon (3.3.11), soit en résolvant l'équation différentielle (3.3.12). Nous venons d'écrire "en principe" : c'est que le hamiltonien en général est un opérateur compliqué, et que ni le calcul direct de son exponentielle, ni la résolution explicite d'une équation différentielle dans un espace de Hilbert de dimension en général infinie ne sont choses aisées... (Nous verrons plus bas, dans le cadre plus général de la section 6, une méthode formelle de calcul de l'opérateur d'évolution.)

Aussi emprunte-t-on le plus souvent une voie indirecte en s'appuyant sur les propriétés très particulières des états propres du hamiltonien — les états stationnaires. Les vecteurs décrivant ces états forment une base orthonormée $\{u_n\}$ dans l'espace des états $\mathcal{H}$ (comme pour toute grandeur physique), définie par l'équation aux valeurs propres

$$H u_n = E_n u_n\,. \tag{3.4.1}$$

Si nous cherchons à analyser l'évolution temporelle d'un état, a priori quelconque, $v(t)$, il est assez naturel, dans la conjoncture présente, de développer ce vecteur sur la base orthonormée des vecteurs propres de H :

$$v(t) = \sum_n c_n(t)\, u_n\,. \tag{3.4.2}$$

La dépendance en temps de $v(t)$ est alors entièrement contenue dans les coefficients $c_n(t)$ du développement de $v(t)$ sur la base fixe $\{u_n\}$. Ces coefficients sont, rappelons-le, les projections de $v(t)$ sur les vecteurs de base :

$$c_n(t) = \big(u_n, v(t)\big)\,. \tag{3.4.3}$$

Portons maintenant le développement (3.4.2) dans l'équation différentielle d'évolution (3.3.12) ; utilisant tant la linéarité de la dérivation que celle de l'opéra-

teur H, il vient

$$\begin{aligned} 0 &= \Big(i\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} - H\Big)\Big(\sum_n c_n(t)\,u_n\Big) \\ &= \sum_n \Big(i\,\frac{\mathrm{d}c_n}{\mathrm{d}t} - E_n c_n\Big)u_n\,. \end{aligned} \tag{3.4.4}$$

Puisque $\{u_n\}$ est une base, chacun des coefficients du développement s'annule et l'équation différentielle dans l'espace de Hilbert (3.3.12) est remplacée par un ensemble d'équations différentielles ordinaires, portant sur les fonctions numériques $c_n(t)$:

$$i\,\frac{\mathrm{d}c_n}{\mathrm{d}t} = E_n c_n\,. \tag{3.4.5}$$

L'intégration de ces équations est élémentaire et conduit immédiatement à la forme fonctionnelle simple des coefficients $c_n(t)$:

$$c_n(t) = e^{-iE_n t}c_n(0)\,. \tag{3.4.6}$$

Revenant au développement initial (3.4.2), nous voyons s'expliciter la dépendance temporelle de $v(t)$:

$$v(t) = \sum_n e^{-iE_n t}c_n(0)\,u_n\,, \tag{3.4.7}$$

expression qu'il est particulièrement frappant de comparer au développement de $v(0)$ (obtenu en faisant $t = 0$ dans (3.4.2)) :

$$v(0) = \sum_n c_n(0)\,u_n\,. \tag{3.4.8}$$

La recette pour obtenir l'évolution temporelle d'un état quelconque est donc simple :
i) développer l'état à l'instant initial sur les états stationnaires — c'est-à-dire calculer les coefficients $\{c_n(0)\}$,
ii) insérer devant chaque terme du développement le facteur de phase d'évolution harmonique $e^{-iE_n t}$ caractérisant l'état stationnaire correspondant.

On voit le rôle absolument crucial que joue le hamiltonien : non seulement en tant qu'il représente l'énergie, ses valeurs propres et vecteurs propres sont d'un grand intérêt physique, mais encore leur connaissance permet d'analyser l'évolution temporelle d'un état quelconque. On ne s'étonnera donc pas qu'une bonne partie des calculs en théorie quantique soit consacrée aux techniques (exactes ou approchées) de diagonalisation de tel ou tel type de hamiltonien.

Il vaut la peine de comparer les équations obtenues pour les coefficients du développement d'un état quelconque sur la base stationnaire précédemment utilisée, aux équations similaires que l'on obtiendrait dans une base arbitraire. On montrera aisément (exercice **3.4**) qu'au lieu du système *découplé* (3.4.5), on arrive au système d'équations linéaires couplées suivant :

$$i\,\frac{\mathrm{d}c_n}{\mathrm{d}t} = \sum_{n'} \mathsf{H}_{nn'}\,c_{n'}(t)\,, \tag{3.4.9}$$

où les $\mathsf{H}_{nn'}$ sont les éléments de matrice du hamiltonien dans la base utilisée. On sait que pour résoudre un tel système, il convient précisément de le transformer par combinaisons linéaires... de façon à diagonaliser la matrice H !

On peut encore aboutir aux conclusions précédentes en adoptant le point de vue global, plutôt que le point de vue local (différentiel). Montrons-le en utilisant, pour changer, la notation de Dirac. Avec cette notation, nous écrirons

$$H|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle \tag{3.4.10}$$

l'équation aux valeurs propres de H, l'énergie propre E_n servant d'étiket aux états stationnaires précédemment notés u_n. Soit maintenant un état quelconque $|v(t)\rangle$, dont l'évolution s'écrit

$$|v(t)\rangle = U(t)|v(0)\rangle\ . \tag{3.4.11}$$

Utilisons alors la relation de complétude écrite pour la base des états stationnaires :

$$|v(t)\rangle = U(t)\Big(\sum_n |E_n\rangle\langle E_n|\Big)|v(0)\rangle\ . \tag{3.4.12}$$

Faisant jouer le mécanisme couper-coller du formalisme de Dirac, il vient

$$|v(t)\rangle = \sum_n \langle E_n|v(0)\rangle\, U(t)|E_n\rangle\ . \tag{3.4.13}$$

De plus,

$$\begin{aligned} U(t)|E_n\rangle &= \exp(-iHt)|E_n\rangle \\ &= e^{-iE_nt}|E_n\rangle \end{aligned} \tag{3.4.14}$$

(simple réécriture de (3.3.3) et (3.3.4)). Finalement, on obtient

$$|v(t)\rangle = \sum_n e^{-iE_nt}\langle E_n|v(0)\rangle\,|E_n\rangle\ , \tag{3.4.15}$$

où l'on reconnaît, à la notation près, exactement l'expression (3.4.7) déjà obtenue.

Le caractère évolutif, non-stationnaire, d'un état général tel que $|v(t)\rangle$ décrit par (3.4.15) est mis en évidence si l'on calcule la probabilité pour que, à l'instant t, un tel état soit identique à son état initial $|v(0)\rangle$. L'amplitude de probabilité correspondante $\langle v(0)|v(t)\rangle$ se calcule immédiatement grâce à

$$\begin{aligned} \langle v(0)|v(t)\rangle &= \sum_n e^{-iE_nt}\big|\langle E_n|v(0)\rangle\big|^2 \\ &= \sum_n e^{-iE_nt}\,\mathcal{P}_n\ , \end{aligned} \tag{3.4.16}$$

en notant

$$\mathcal{P}_n := \big|\langle E_n|v(0)\rangle\big|^2 \tag{3.4.17}$$

la probabilité de transition de $|v(0)\rangle$ vers l'état stationnaire $|E_n\rangle$ (ce serait la même pour $|v(t)\rangle$ bien sûr). La probabilité que l'état v se retrouve identique à

lui-même au bout du temps t s'écrit donc :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}\big(v(t) \leftarrow v(0)\big) &= \big|\langle v(0)|v(t)\rangle\big|^2 \\ &= \Big|\sum_n e^{-iE_n t}\,\mathcal{P}_n\Big|^2 = \sum_n \mathcal{P}_n^2 + 2\sum_{n<n'} \mathcal{P}_n\mathcal{P}_{n'}\cos(E_n - E_{n'})t \\ &= 1 - 4\sum_{n<n'} \mathcal{P}_n\mathcal{P}_{n'}\sin^2\frac{(E_n - E_{n'})t}{2}\,, \end{aligned} \tag{3.4.18}$$

où l'on voit bien que cette probabilité, sauf cas particulier (tous les niveaux E_n commensurables) reste toujours inférieure à l'unité dès que $t \neq 0$.

(On a retrouvé ici des résultats déjà obtenus, dans un cadre moins général, au chapitre 5 de *Rudiments*.)

B Exemple : systèmes d'ordre 2 (H_2^+)

Reprenons le modèle d'ordre 2 de l'ion H_2^+ décrit au chapitre précédent (section 3). Envisageons le cas le plus simple où les états de localisation $|A\rangle$ et $|B\rangle$ de l'électron sur les protons A et B sont considérés comme orthogonaux. Dans cette base $\mathcal{B}$, le hamiltonien H s'écrit :

$$\mathsf{H}^{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} E_0 & -K \\ -K & E_0 \end{pmatrix}\,. \tag{3.4.19}$$

Ses vecteurs propres (les états stationnaires) fondamental $|f\rangle$ et excité $|e\rangle$ sont

$$\begin{cases} |f\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|A\rangle + |B\rangle)\,, \\ |e\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|A\rangle - |B\rangle)\,, \end{cases} \tag{3.4.20}$$

et constituent une nouvelle base orthonormée $\mathcal{B}_s$ dans laquelle le hamiltonien est diagonal :

$$\mathsf{H}^{\mathcal{B}_s} = \begin{pmatrix} E_f & 0 \\ 0 & E_e \end{pmatrix}, \tag{3.4.21}$$

les valeurs propres étant

$$\begin{cases} E_f = E_0 - K\,, \\ E_e = E_0 + K\,. \end{cases} \tag{3.4.22}$$

Dans la base $\mathcal{B}_s$, il est particulièrement facile d'écrire la matrice de l'opérateur d'évolution puisque l'opération d'exponentiation se fait séparément pour chaque valeur propre. On a ainsi :

$$\mathsf{U}^{\mathcal{B}_s}(t) = \exp\big(-i\mathsf{H}^{\mathcal{B}_s}t\big) = \begin{pmatrix} e^{-iE_f t} & 0 \\ 0 & e^{-iE_e t} \end{pmatrix}. \tag{3.4.23}$$

Le caractère diagonal de l'opérateur d'évolution reflète, rappelons-le encore une fois, la stationnarité des états propres du hamiltonien H. Considérons en effet le vecteur d'état identique au vecteur propre $|f\rangle$ de H à l'instant $t = 0$; notons $|u_f(t)\rangle$ ce vecteur, défini par :

$$|u_f(0)\rangle = |f\rangle = \begin{pmatrix} \langle f|f\rangle \\ \langle e|f\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \tag{3.4.24}$$

en confondant désormais, pour alléger l'écriture, opérateurs et vecteurs avec leurs matrices représentatives dans la base $\mathcal{B}_\mathrm{s}$. À l'instant t, on aura :

$$\begin{aligned} |u_\mathrm{f}(t)\rangle = U(t)|\mathrm{f}\rangle &= \begin{pmatrix} e^{-iE_\mathrm{f}t} & 0 \\ 0 & e^{-iE_\mathrm{e}t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-iE_\mathrm{f}t} \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= e^{-iE_\mathrm{f}t}|\mathrm{f}\rangle\,. \end{aligned} \tag{3.4.25}$$

Le vecteur $|u_\mathrm{f}(t)\rangle$ qui coïncide avec $|\mathrm{f}\rangle$ à l'instant $t = 0$ est donc simplement multiplié par le facteur de phase harmonique $e^{-iE_\mathrm{f}t}$; il reste ainsi vecteur propre de H et représente toujours l'état stationnaire d'énergie E_f. De même, pour un vecteur $|u_\mathrm{e}(t)\rangle$ qui coïncide à l'instant $t = 0$ avec le vecteur propre $|\mathrm{e}\rangle$ de H, soit

$$|u_\mathrm{e}(0)\rangle = |\mathrm{e}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \tag{3.4.26}$$

on a, par le même raisonnement, l'évolution harmonique :

$$|u_\mathrm{e}(t)\rangle = e^{-iE_\mathrm{e}t}|\mathrm{e}\rangle\,. \tag{3.4.27}$$

La situation est bien différente pour un vecteur d'état non stationnaire, tel que, cas d'intérêt majeur, l'un des états de localisation. Supposons donc que le vecteur d'état $|v(t)\rangle$ coïncide avec $|\mathrm{A}\rangle$, par exemple, à l'instant $t = 0$:

$$|v(0)\rangle = |\mathrm{A}\rangle\,, \tag{3.4.28}$$

et étudions son évolution. Suivant les considérations du paragraphe précédent, nous sommes amenés à développer ce vecteur sur la base des vecteurs des états stationnaires. D'après (3.4.20),

$$|\mathrm{A}\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\big(|\mathrm{f}\rangle + |\mathrm{e}\rangle\big)\,, \tag{3.4.29}$$

équation que l'on peut réécrire ici :

$$|v(0)\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\big(|u_\mathrm{f}(0)\rangle + |u_\mathrm{e}(0)\rangle\big)\,. \tag{3.4.30}$$

Calculer l'action de l'opérateur d'évolution $U(t)$ est alors aisé grâce à sa linéarité :

$$\begin{aligned} |v(t)\rangle = U(t)\,|v(0)\rangle &= U(t)\,\tfrac{1}{\sqrt{2}}\big(|u_\mathrm{f}(0)\rangle + |u_\mathrm{e}(0)\rangle\big) \\ &= \tfrac{1}{\sqrt{2}}\big(U(t)|u_\mathrm{f}(0)\rangle + U(t)|u_\mathrm{e}(0)\rangle\big) = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\big(|u_\mathrm{f}(t)\rangle + |u_\mathrm{e}(t)\rangle\big) \\ &= \tfrac{1}{\sqrt{2}}\big(e^{-iE_\mathrm{f}t}|\mathrm{f}\rangle + e^{-iE_\mathrm{e}t)}|\mathrm{e}\rangle\big)\,. \end{aligned} \tag{3.4.31}$$

On reconnaît bien dans cette expression un cas particulier de l'expression générale (3.4.15). Il est intéressant ici de revenir à la base $\mathcal{B}$ et d'exprimer $|v(t)\rangle$ en terme des états de localisation $|\mathrm{A}\rangle$ et $|\mathrm{B}\rangle$. Ceci se fait immédiatement en reportant les développements (3.4.20) dans (3.4.31). Il vient

$$\begin{aligned} |v(t)\rangle = \quad & \tfrac{1}{\sqrt{2}}\,e^{-iE_\mathrm{f}t}\,\tfrac{1}{\sqrt{2}}\,\big(|\mathrm{A}\rangle + |\mathrm{B}\rangle\big) \\ & + \tfrac{1}{\sqrt{2}}\,e^{-iE_\mathrm{e}t}\,\tfrac{1}{\sqrt{2}}\,\big(|\mathrm{A}\rangle - |\mathrm{B}\rangle\big)\,, \end{aligned} \tag{3.4.32}$$

soit :

$$\begin{aligned} |v(t)\rangle = \quad & \tfrac{1}{2}\,\big(e^{-iE_\mathrm{f}t} + e^{-iE_\mathrm{e}t}\big)\,|\mathrm{A}\rangle \\ & + \tfrac{1}{2}\,\big(e^{-iE_\mathrm{f}t} - e^{-iE_\mathrm{e}t}\big)\,|\mathrm{B}\rangle\,. \end{aligned} \tag{3.4.33}$$

En utilisant les expressions (3.4.22) des valeurs propres, il vient

$$|v(t)\rangle = e^{-iE_0 t}\big(\cos Kt\,|\mathrm{A}\rangle + i\sin Kt\,|\mathrm{B}\rangle\big)\,. \tag{3.4.34}$$

Cette formule manifeste très clairement le caractère non-stationnaire des états de localisation. Les probabilités de localisation en A et en B de l'électron dans l'état v valent en effet :

$$\begin{cases} \mathcal{P}\big(\mathrm{A} \leftarrow v(t)\big) = \big|\langle \mathrm{A}|v(t)\rangle\big|^2 = \cos^2 Kt\,, \\ \mathcal{P}\big(\mathrm{B} \leftarrow v(t)\big) = \big|\langle \mathrm{B}|v(t)\rangle\big|^2 = \sin^2 Kt\,. \end{cases} \tag{3.4.35}$$

Elles exhibent des oscillations de probabilité, avec une pulsation K égale à l'élément de matrice non-diagonal du hamiltonien, ce qui montre bien la délocalisation de l'électron due — en dernière analyse — à l'effet tunnel. Ce caractère oscillatoire est typique d'un état *non*-stationnaire. À l'inverse, dans un état stationnaire les probabilités de localisation de l'électron sur les deux protons sont égales et constantes. Plutôt que d'un "échange" comme on dit souvent, c'est une "mise en commun" de l'électron qui assure la stabilité de l'ion H_2^+. Le "partage" de l'électron entre les deux protons qui permet leur liaison quantique dans l'état fondamental de H_2^+ n'a rien d'une partie de ping-pong.

Il se trouve, dans le cas présent, que le calcul direct de l'opérateur d'évolution (dans une base quelconque) est possible grâce à la simplicité du hamiltonien. Rappelons en effet qu'il s'écrit (2.3.42) :

$$H = E_\mathrm{f}\,\Pi_+ + E_\mathrm{e}\,\Pi_-\,, \tag{3.4.36}$$

où Π_+ et Π_- sont deux projecteurs orthogonaux (2.3.40). I1 est alors immédiat de calculer les puissances de H,

$$H^n = E_\mathrm{f}^n\,\Pi_+ + E_\mathrm{e}^n\,\Pi_-\,, \tag{3.4.37}$$

et son exponentielle, c'est-à-dire l'opérateur d'évolution :

$$U(t) = \exp(-iHt) = e^{-iE_\mathrm{f}t}\,\Pi_+ + e^{-iE_\mathrm{e}t}\,\Pi_-\,. \tag{3.4.38}$$

Il suffit d'introduire l'opérateur parité $\mathfrak{P}$ grâce à (2.3.40) pour obtenir l'expression :

$$U(t) = e^{-iE_0 t}\,(\cos Kt\,I + i\sin Kt\,\mathfrak{P})\,. \tag{3.4.39}$$

Dans la base $\mathcal{B} = \{|\mathrm{A}\rangle, |\mathrm{B}\rangle\}$ où $\mathfrak{P}$, non-diagonal, est donné par (2.3.31), il vient :

$$\mathsf{U}^{\mathcal{B}}(t) = e^{-iE_0 t}\begin{pmatrix} \cos Kt & i\sin Kt \\ i\sin Kt & \cos Kt \end{pmatrix}. \tag{3.4.40}$$

Appliquée au vecteur $|\mathrm{A}\rangle = |v(0)\rangle$, cette matrice redonne bien évidemment l'expression (3.4.34) pour l'évolution de cet état non-stationnaire (voir aussi exercice **3.5**).

5 Évolution des grandeurs physiques

A Probabilités et valeurs moyennes

Soit un système quantique conservatif dont l'état $v(t)$ évolue au cours du temps comme nous venons de le voir. Intéressons-nous à l'une de ses grandeurs

physiques, $\mathcal{A}$, identifiée à l'opérateur hermitique A qui la représente. Nous supposerons que l'opérateur A, en tant que tel, ne dépend pas *explicitement* du temps. La dépendance temporelle de l'état $v(t)$ se manifeste en ce qui concerne la grandeur A dans la dépendance temporelle des probabilités qu'a le système d'exhiber telle ou telle valeur propre de A. En effet, soit un état propre de A, correspondant à la valeur propre a_n, état que nous noterons à la Dirac $|a_n\rangle$. L'amplitude de transition de $v(t)$ vers cet état, soit $\langle a_n|v(t)\rangle$, dépend bien a priori du temps. Il en va de même pour la probabilité que le système, lors d'une mesure de A, exhibe précisément cette valeur a_n :

$$\mathcal{P}_n(t) = \left|\langle a_n|v(t)\rangle\right|^2 . \tag{3.5.1}$$

Ainsi, la valeur moyenne de A dans l'état $v(t)$, dont nous avons vu qu'elle était donnée par le sandwich hilbertien (1.5.14)

$$\langle A\rangle_{v(t)} = \sum_n a_n \mathcal{P}_n(t) = \langle v(t)|A|v(t)\rangle , \tag{3.5.2}$$

dépend elle aussi du temps en général. On peut calculer assez simplement son taux d'évolution temporelle. En effet, en dérivant $\langle A\rangle_{v(t)}$ par rapport au temps, il vient, à cause de la bilinéarité du produit scalaire,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle_{v(t)} = \langle\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}|A|v(t)\rangle + \langle v(t)|A|\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}\rangle . \tag{3.5.3}$$

Utilisant l'équation d'évolution (3.3.12) et l'hermiticité du hamiltonien H, cela s'écrit :

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle_{v(t)} &= i\langle v(t)|HA|v(t)\rangle - i\langle v(t)|AH|v(t)\rangle \\ &= i\langle v(t)|(HA-AH)|v(t)\rangle \\ &= i\langle[H,A]\rangle .\end{aligned} \tag{3.5.4}$$

On peut donc *définir* un opérateur "taux d'évolution de A", ou "vitesse de A", par :

$$\dot{A} := i[H,A] . \tag{3.5.5}$$

(La notation $\dot{A}$ est empruntée à la tradition de la mécanique classique.) Le taux d'évolution de la valeur moyenne de A est alors donné par la valeur moyenne du taux d'évolution de A, soit $\dot{A}$:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle = \langle\dot{A}\rangle . \tag{3.5.6}$$

On notera que l'anti-hermiticité d'un commutateur tel que $[A,H]$ assure l'hermiticité de $\dot{A}$ et sa capacité à représenter une grandeur physique. La définition (3.5.5) montre une fois de plus le rôle capital que joue le hamiltonien quant à l'évolution temporelle. On peut généraliser (3.5.5)-(3.5.6) au cas d'une grandeur $A(t)$ dépendant explicitement du temps (exercices **3.6** et **3.7**), ce qui constitue le *théorème d'Ehrenfest*.

Indiquons enfin que d'autres formulations de l'évolution temporelle d'un système quantique sont possibles, où l'écoulement du temps transforme non plus les états, mais les grandeurs — ou les deux à la fois (exercice **3.8**).

B Grandeurs conservées

Demandons-nous maintenant ce qui caractérise les grandeurs physiques obéissant à une loi de conservation temporelle. Autrement dit, considérons une grandeur telle qu'un état $v(t)$ *quelconque* ait des probabilités de transition constantes, indépendantes du temps, vers les divers états propres de ladite grandeur. Une condition évidemment nécessaire pour qu'une telle grandeur physique A soit conservée, est que sa valeur moyenne $\langle A\rangle_{v(t)}$ soit constante, et donc que son taux d'évolution soit nul. On en déduit, d'après (3.5.5)-(3.5.6) que l'opérateur "vitesse de A" doit être identiquement nul et donc que A et H doivent commuter :

$$A \text{ conservée } \iff [H, A] = 0\,. \tag{3.5.7}$$

Il est facile de voir en effet que cette condition est également *suffisante* : si A et H commutent, ces deux opérateurs ont leur base de vecteurs propres en commun (nous supposons pour simplifier qu'il n'y a pas de dégénérescence). Ainsi, les états propres de A, $\{|a_n\rangle\}$, coïncident avec les états stationnaires $\{|E_n\rangle\}$ (voir exercice **3.9**). Alors :

$$\langle E_n|v(t)\rangle = e^{-iE_n t}\langle E_n|v(0)\rangle \tag{3.5.8}$$

(ce qui n'est d'ailleurs qu'une réécriture de (3.4.6)) et

$$\mathcal{P}_n(t) = \mathcal{P}_n(0) = \text{constante}\,, \tag{3.5.9}$$

d'après (3.5.1). Les probabilités de transition (et pas seulement la valeur moyenne) sont invariantes au cours de l'évolution, et on peut dire que la grandeur physique A est conservée. La condition (3.5.7) permet l'existence de diverses grandeurs conservées, dont plusieurs sont d'un grand intérêt physique. En particulier, puisque H commute avec lui-même, l'énergie est évidemment une grandeur conservée pour un système dont l'environnement, autrement dit le hamiltonien, est indépendant du temps (ce qui était implicite dans les considérations de la section 4). Cela justifie d'ailleurs notre hypothèse de la section 1 quant à l'existence de telles grandeurs.

C L'inégalité de Heisenberg temporelle

Lorsque trois grandeurs physiques A, B, C sont liées par la relation de commutation

$$[A, B] = iC\,, \tag{3.5.10}$$

nous avons vu (1.7.14) que les dispersions quadratiques de A et B dans un état v, $\Delta_v A$ et $\Delta_v B$ sont liées par l'inégalité de Heisenberg générale :

$$\Delta_v A\ \Delta_v B \geq \tfrac{1}{2}\left|\langle C\rangle_v\right|. \tag{3.5.11}$$

Appliquons ce résultat au commutateur (3.5.5), en écrivant ΔE la dispersion du hamiltonien H — pour nous rappeler sa signification physique ; c'est la dispersion (la largeur de bande) en énergie du système :

$$\Delta_v E\ \Delta_v A \geq \tfrac{1}{2}\left|\langle \dot{A}\rangle_v\right|. \tag{3.5.12}$$

Posons :

$$\tau_v(A) := \frac{\Delta_v A}{\left|\langle \dot{A}\rangle_v\right|}\,. \tag{3.5.13}$$

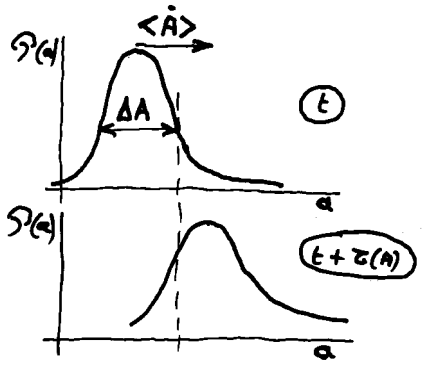


FIG. 3.2 – **Temps caractéristique d'évolution**
Soit une grandeur A dont la répartition spectrale $\mathcal{P}(a)$ (densité de probabilité du continuum des valeurs propres a) possède une dispersion ΔA et évolue à la vitesse moyenne $\langle \dot{A} \rangle$. Le temps d'évolution caractéristique $\tau(A)$ est tel que la répartition doit avoir subi, au bout de ce temps, un décalage comparable à sa dispersion.

Cette quantité est un temps, rapport de la dispersion de A à sa "vitesse" moyenne — le tout dans l'état v. C'est le temps nécessaire pour que la valeur moyenne de A se modifie, selon son taux d'évolution intrinsèque, d'une quantité égale de l'ordre de sa dispersion $\Delta_v A$ (figure **3.2**). C'est donc bien un temps d'évolution caractéristique de A (dans l'état v). Nous avons ainsi établi l'inégalité :

$$\Delta_v E \; \tau_v(A) \geq \tfrac{1}{2} \, , \tag{3.5.14}$$

qui est une forme rigoureuse de l'inégalité de Heisenberg temporelle (voir *Rudiments*, chapitre 3, section 3A).

Les exercices **3.11** à **3.13** illustrent les développements de cette section en particulier pour le modèle d'ordre 2 de H_2^+.

6 Systèmes non conservatifs

A Hamiltonien dépendant du temps

Le formalisme que nous avons développé jusqu'ici repose de façon cruciale sur l'hypothèse que le système considéré est conservatif. Cependant, nous l'avons présenté délibérément dans la section 1 (sous-sections A et B), de façon qu'il puisse se généraliser aisément à toute une classe de systèmes en interaction avec un environnement dépendant du temps. Une telle interaction peut se faire, à titre d'exemple, par l'intermédiaire d'un champ de forces : c'est le cas d'un quanton chargé soumis à une onde électromagnétique, d'un moment magnétique de spin dans un champ magnétique variable, etc. (~~voir chapitre 11~~). Ces systèmes non-conservatifs sont encore décrits par un hamiltonien, à ceci près que les champs extérieurs entrant dans son expression dépendent du temps. Il en résulte que l'opérateur hamiltonien dépend explicitement du temps et que l'équation différentielle d'évolution s'écrit :

$$i \, \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = H(t) \, v(t) \, . \tag{3.6.1}$$

De façon générale, l'évolution du vecteur d'état de t à $t + \Delta t$ dépend maintenant non seulement de l'intervalle Δt mais aussi de l'instant t. La résolution de l'équation (3.6.1) ne peut donc pas se faire par l'intermédiaire des états stationnaires — qui n'existent plus : les états propres du hamiltonien dépendent du temps de façon non-triviale, de même que les valeurs propres, et celles-ci ne peuvent plus être identifiées aux valeurs propres de l'énergie. Comme dans la situation analogue en mécanique classique, l'énergie n'est plus une grandeur conservée.

Remarquons qu'une évolution du type (3.6.1) garantit la conservation des produits scalaires. Soit en effet un second état $w(t)$ obéissant à la même équation d'évolution (3.6.1) et considérons le produit scalaire $\big(w(t), v(t)\big)$; étudions son taux d'évolution :

$$\begin{aligned} i\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,(w,v) &= \big(-i\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t}, v\big) + \big(w, i\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}\big) \\ &= -(Hw,v) + (w,Hv) = -(w,Hv) + (w,Hv) \\ &= 0\,, \end{aligned} \tag{3.6.2}$$

où seule a été utilisée l'hermiticité du hamiltonien H. Cette invariance des produits scalaires,

$$\big(w(t_2), v(t_2)\big) = \big(w(t_1), v(t_1)\big)\,, \tag{3.6.3}$$

montre que l'évolution est ici encore gouvernée à l'échelle globale par un opérateur d'évolution unitaire :

$$v(t_2) = \mathcal{U}(t_2,t_1)\,v(t_1)\,. \tag{3.6.4}$$

Nos considérations du début de la section 1 restent valables, mais il n'est plus possible, évidemment, d'invoquer l'invariance par translation de temps pour passer de l'opérateur d'évolution $\mathcal{U}(t_2,t_1)$ dépendant séparément des instants initial et final à un opérateur $U(t_2 - t_1)$ ne dépendant que de l'intervalle.

Il nous faut donc préciser la relation entre l'opérateur et le hamiltonien H. A cette fin, réécrivons (3.6.4) sous la forme :

$$v(t+\delta t) = \mathcal{U}(t+\delta t, t)\,v(t)\,, \tag{3.6.5}$$

et considérons un intervalle infinitésimal δt. Par développement limité au premier ordre en δt, il vient :

$$v(t) + \delta t\,\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = \Big(\mathcal{U}(t,t) + \delta t\,\frac{\partial}{\partial s}\mathcal{U}(s,t)\Big|_{s=t} + \mathcal{O}(\delta t^2)\Big)v(t)\,. \tag{3.6.6}$$

Compte-tenu de (3.1.4), on voit que

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial}{\partial s}\mathcal{U}(s,t)\Big|_{s=t} v(t)\,, \tag{3.6.7}$$

ce qui permet d'écrire le hamiltonien à partir de l'opérateur d'évolution, en comparant (3.6.1) et (3.6.7) :

$$H(t) = i\,\frac{\partial}{\partial s}\mathcal{U}(s,t)\Big|_{s=t}\,. \tag{3.6.8}$$

L'exercice **3.14** traite un cas particulier important (résonance) de résolution directe de l'équation d'évolution du vecteur d'état, (3.6.1).

Mais on peut aussi obtenir une équation différentielle d'évolution... de l'opérateur d'évolution. En vertu de la loi de composition (3.2.4), on a

$$\mathcal{U}(s+\delta s,t) = \mathcal{U}(s+\delta s,s)\,\mathcal{U}(s,t) \tag{3.6.9}$$

soit, par développement limité de chacun des membres au premier ordre en δs :

$$\begin{aligned}\mathcal{U}(s,t)+\delta s\frac{\partial}{\partial s}\mathcal{U}(s,t) + \mathcal{O}(\delta s^2)& \\ = \Big(\mathcal{U}(s,s) + \delta s\frac{\partial}{\partial s'}\mathcal{U}(s',s)\Big|_{s'=s} + \mathcal{O}(\delta s^2)\Big)\mathcal{U}(s,t)\,.&\end{aligned} \tag{3.6.10}$$

Compte-tenu de (3.1.4), qui implique $\mathcal{U}(s,s) = 1$, on en déduit, par identification,

$$\frac{\partial}{\partial s}\mathcal{U}(s,t) = \frac{\partial}{\partial s'}\mathcal{U}(s',t)\Big|_{s'=s}\mathcal{U}(s,t)\,, \tag{3.6.11}$$

et enfin, grâce à (3.6.8), l'équation d'évolution :

$$i\frac{\partial}{\partial s}\mathcal{U}(s,t) = H(s)\,\mathcal{U}(s,t)\,. \tag{3.6.12}$$

B L'équation intégrale d'évolution

Dans le cas où le hamiltonien dépend explicitement du temps, sa relation avec l'opérateur d'évolution n'est pas une simple exponentiation. On peut éclaircir cette relation, et remonter de H à $\mathcal{U}$ (à l'inverse de (3.6.8)) en mettant l'équation différentielle d'évolution (3.6.1) sous forme intégrale. En effet, une simple intégration de (3.6.1) entre un instant initial pris par convention comme origine, et un instant quelconque, conduit à l'expression

$$i\big(v(t) - v(0)\big) = \int_0^t \mathrm{d}t'\, H(t')\, v(t')\,, \tag{3.6.13}$$

soit encore :

$$v(t) = v(0) - i\int_0^t \mathrm{d}t'\, H(t')\, v(t')\,. \tag{3.6.14}$$

Cette équation intégrale peut être itérée, conduisant ainsi, au deuxième ordre, à :

$$\begin{aligned} v(t) &= v(0) - i\int_0^t \mathrm{d}t'\, H(t')\left(v(0) - i\int_0^{t'} \mathrm{d}t''\, H(t'')\, v(t'')\right) \\ &= \left(I - i\int_0^t \mathrm{d}t'\, H(t')\right)v(0) - \int_0^t \mathrm{d}t'\, H(t')\int_0^{t'} \mathrm{d}t''\, H(t'')\, v(t'')\,. \end{aligned} \tag{3.6.15}$$

Le mécanisme d'itération est évident et, pour peu qu'il converge, il permet d'exprimer la relation entre $v(0)$ et $v(t)$, c'est-à-dire l'opérateur d'évolution $\mathcal{U}(t,0)$ comme une somme de termes intégraux d'ordre successif :

$$\begin{aligned}\mathcal{U}(t,0) = I - i\int_0^t \mathrm{d}t'\, H(t') + \cdots& \\ \cdots + (-i)^n \int_0^t \mathrm{d}t' \int_0^{t'} \mathrm{d}t'' \cdots \int_0^{t^{(n-1)}} \mathrm{d}t^{(n)}\, H(t')\, H(t'') \cdots H(t^{(n)}) + \cdots&\end{aligned} \tag{3.6.16}$$

Cette formule explicite est équivalente à une équation intégrale pour l'opérateur $\mathcal{U}$, similaire à l'équation intégrale (3.6.14) pour l'état v (voir exercice **3.16**). Le point essentiel, dans la formule (3.6.16) est que les opérateurs hamiltoniens $H(t), H(t'), \ldots, H(t^{(n)})$ qui figurent dans l'intégrale n-uple ne commutent en général pas entre eux, et que leur ordre est donc capital. On l'écrit parfois d'une autre façon encore, en remarquant que le domaine d'intégration, défini par les inégalités $0 \leq t^{(n)} \leq t^{(n-1)} \leq \cdots \leq t' \leq t$ peut être étendu par permutations au domaine $0 \leq t^{(k)} \leq t,\ \forall k$, qui consiste en la réunion des $n!$ domaines définis par un ordre séquentiel des $\{t^{(k)}\}$. Mais il faut alors prendre garde que les opérateurs $H(t^{(k)})$ doivent toujours être rangés dans l'ordre de leurs arguments décroissants. On écrit :

$$\mathcal{U}(t,0) = \sum_n \frac{(-i)^n}{n!} \int_0^t \mathrm{d}t' \int_0^t \mathrm{d}'' \cdots \int_0^t \mathrm{d}t^{(n)}\, \mathsf{T}\big\{H(t')H(t'')\cdots H(t^{(n)})\big\}\,, \tag{3.6.17}$$

où le symbole T indique le réarrangement des H dans cet ordre :

$$\mathsf{T}\big\{H(t')H(t'')\cdots H(t^{(n)})\big\} := H(s')H(s'')\cdots H(s^{(n)})\,, \tag{3.6.18}$$

la séquence $\{s^{(k)}\}$ étant celle des $\{t^{(k)}\}$ par ordre décroissant. L'expression (3.6.18) est appelée "produit chronologique".

Cette méthode qui est ici pour nous un exercice formel d'application et d'approfondissement, joue un rôle capital dans le développement de la théorie quantique des champs par exemple. En particulier, l'avantage d'une formule telle que (3.6.17) est de permettre le calcul approché de $\mathcal{U}(t,0)$; par troncature de la série, on obtient en effet une suite d'approximations successives. On peut d'ailleurs, en revenant au cas trivial où le hamiltonien est indépendant du temps, vérifier qu'elle restitue bien l'opérateur d'évolution déjà connu. Si H, en effet, ne dépend pas du temps, on a tout simplement :

$$\mathsf{T}\big\{H\cdots H\big\} = H^n\,, \tag{3.6.19}$$

et par conséquent :

$$\begin{aligned}\mathcal{U}(t,0) &= \sum_n \frac{(-i)^n}{n!}\, H^n \int_0^t \mathrm{d}t' \cdots \int_0^t \mathrm{d}t^{(n)} = \sum_n \frac{(-i)^n}{n!}\, H^n\, t^n \\ &= \exp(-iHt)\,,\end{aligned} \tag{3.6.20}$$

comme de juste. Il existe aussi des situations où le hamiltonien, tout en dépendant du temps, est tel que ses expressions $H(t_1)$ et $H(t_2)$ à deux instants différents commutent, ce qui permet encore d'exprimer simplement l'opérateur d'évolution (exercice **3.17**).

C Exemple : la réaction $\mathrm{H}^+ + \mathrm{H} \to \mathrm{H}^+ + \mathrm{H}$

Nous allons nous convaincre de la puissance du formalisme précédent en montrant comment il permet, avec succès, d'appliquer notre modèle rudimentaire d'ordre 2 de l'ion moléculaire H_2^+ à l'étude, non plus de ses états liés, mais d'une réaction de diffusion. Considérons ainsi la diffusion d'un proton par un atome d'hydrogène. Autrement dit, nous reprenons le système "proton + proton + électron", mais en supposant cette fois qu'à l'instant initial ($t = -\infty$), nous

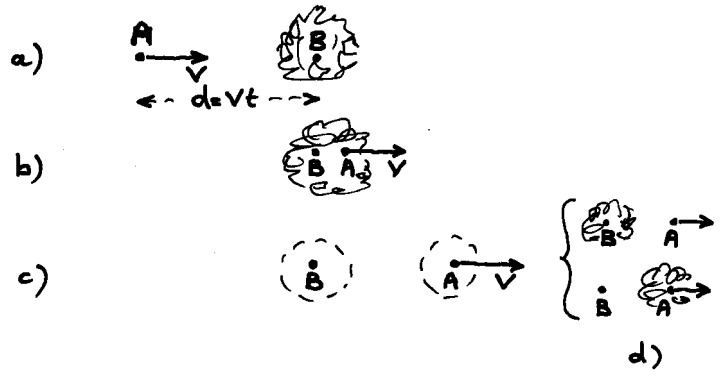


FIG. 3.3 – **La réaction** $H^+ + H \to H^+ + H$
Un proton et un atome d'hydrogène initialement séparés (a), passent au voisinage l'un de l'autre (b). L'électron initialement lié à l'un des protons interagit avec les deux, de sorte que son état final n'est *plus* un état de localisation atomique (c) — mais peut effectuer une transition vers l'un *ou* l'autre de ces états (d).

avons, séparés par une distance infinie, un proton et un atome d'hydrogène, puis qu'ils sont envoyés l'un vers l'autre, interagissent et se séparent à nouveau quand $t \to \infty$. En pratique, on bombarde une cible d'hydrogène avec un faisceau de protons. Mais la théorie est plus claire si l'on considère le système dans le référentiel de son centre de masse, où les deux protons se rapprochent symétriquement l'un de l'autre (figure **3.3**). La question d'intérêt physique est la suivante : lorsque les deux protons se rapprochent, l'électron qui était initialement localisé sur l'un d'entre eux, interagit aussi avec l'autre. Il a la possibilité, par effet tunnel, d'effectuer une transition d'un état de localisation à l'autre. Lorsque les protons finalement s'écartent, l'électron n'a aucune raison de se trouver dans l'un ou l'autre des deux états de localisation. Lorsque les deux protons sont à nouveau infiniment distants (à $t = +\infty$), l'expérimentateur peut se demander si le projectile initial est resté un proton ou s'est habillé d'un électron pour devenir atome d'hydrogène. C'est donc la probabilité que l'électron reste fidèle à "son" proton initial, ou la probabilité complémentaire qu'il soit capturé que l'expérimentateur va mesurer et que nous allons calculer.

Nous supposerons que le mouvement relatif des deux protons reste uniforme, et sa vitesse v constante. Cela revient à négliger leur interaction (répulsion coulombienne directe, et interaction indirecte, via l'électron) en supposant leur énergie cinétique assez grande par rapport au potentiel d'interaction. Dans l'approximation par un système d'ordre 2 que nous utilisons, les états $|\mathrm{A}\rangle$ et $|\mathrm{B}\rangle$ forment à chaque instant une base orthogonale $\mathcal{B}$ pour les états de l'électron. Dans cette base, le hamiltonien s'écrit toujours de la même façon (3.4.19). Mais désormais, la distance d des deux protons, dont dépend le terme non-diagonal $-K(d)$ est fonction (linéaire) du temps :

$$d = \mathsf{v}t \,. \tag{3.6.21}$$

Le hamiltonien devient ainsi une fonction explicite du temps, que nous écrivons :

$$\mathsf{H}^{\mathcal{B}}(t) = \begin{pmatrix} E_0 & -K\big(\mathsf{v}|t|\big) \\ -K\big(\mathsf{v}|t|\big) & E_0 \end{pmatrix}, \tag{3.6.22}$$

où l'on a tenu compte du fait que K ne dépend que du module $|d|$ de la distance. Notre objectif est de calculer l'opérateur d'évolution $\mathcal{U}(t_2, t_1)$ à la limite $t_1 = -\infty$ et $t_2 = +\infty$ de façon à savoir ce que devient un état initial localisé en A, c'est-à-dire tel que

$$\lim_{t\to-\infty} \big|\langle \mathrm{A}|v(t)\rangle\big|^2 = 1\,. \tag{3.6.23}$$

Il est très facile dans le cas présent de résoudre directement l'équation d'évolution générale (3.6.1). Il suffit pour cela de passer dans la base $\mathcal{B}' = \{|+\rangle, |-\rangle\}$ (voir (2.3.36) — nous préférons ici cette notation à $\{|\mathrm{f}\rangle, |\mathrm{e}\rangle\}$ puisqu'il n'est plus question d'états liés, fondamental ou excité), où l'opérateur hamiltonien est diagonal (sa dépendance par rapport au temps ne changeant rien à l'affaire) :

$$\mathsf{H}^{\mathcal{B}'}(t) = \begin{pmatrix} E_0 - K\big(\mathsf{v}|t|\big) & 0 \\ 0 & E_0 + K\big(\mathsf{v}|t|\big) \end{pmatrix}. \tag{3.6.24}$$

Si un état quelconque $v(t)$ s'écrit, dans cette base,

$$|v(t)\rangle = c_+(t)\,|+\rangle + c_-(t)\,|-\rangle\,, \tag{3.6.25}$$

l'équation d'évolution (3.6.1), découplée grâce à la forme diagonale de H, s'écrit immédiatement :

$$i\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}c_\pm(t) = \Big(E_0 \mp K\big(\mathsf{v}|t|\big)\Big)c_\pm(t)\,. \tag{3.6.26}$$

Cette équation s'intègre pour donner les coefficients $c_\pm$ à un instant t_2 quelconque en termes de leur valeur à un instant t_1 :

$$c_\pm(t_2) = e^{-i\chi_\pm(t_2,t_1)}c_\pm(t_1)\,, \tag{3.6.27}$$

où l'on a posé

$$\chi_\pm(t_2,t_1) := \int_{t_1}^{t_2}\mathrm{d}t\,\Big(E_0 \mp K\big(\mathsf{v}|t|\big)\Big)\,, \tag{3.6.28}$$

que l'on peut écrire encore :

$$\chi_\pm(t_2,t_1) = E_0(t_2-t_1) \mp \eta(t_2,t_1)\,, \tag{3.6.29}$$

avec

$$\eta(t_2,t_1) := \int_{t_1}^{t_2}\mathrm{d}t\,K\big(\mathsf{v}|t|\big)\,. \tag{3.6.30}$$

Dans la base $\mathcal{B}'$, l'opérateur d'évolution a donc pour matrice :

$$\mathsf{U}^{\mathcal{B}'}(t_2,t_1) = e^{-iE_0(t_2-t_1)}\begin{pmatrix} e^{+i\eta(t_2,t_1)} & 0 \\ 0 & e^{-i\eta(t_2,t_1)} \end{pmatrix}. \tag{3.6.31}$$

Dans la base de localisation $\mathcal{B}$, on obtient alors sans peine l'expression

$$\mathsf{U}^{\mathcal{B}}(t_2,t_1) = e^{-iE_0(t_2-t_1)}\begin{pmatrix} \cos\eta(t_2,t_1) & i\sin\eta(t_2,t_1) \\ i\sin\eta(t_2,t_1) & \cos\eta(t_2,t_1) \end{pmatrix}. \tag{3.6.32}$$

On vérifie au passage que si K était une constante — par exemple pour une distance d fixée — cette expression redonnerait bien la matrice de l'opérateur

d'évolution (3.4.40) déjà calculée pour le hamiltonien indépendant du temps. Ainsi donc, un état identique à l'état localisé $|\mathrm{A}\rangle$ à l'instant t_1,

$$|v(t_1)\rangle = |\mathrm{A}\rangle\,, \tag{3.6.33}$$

devient-il à l'instant t_2 :

$$|v(t_2)\rangle = e^{-iE_0(t_2-t_1)}\big[\cos\eta(t_2,t_1)|\mathrm{A}\rangle + i\sin\eta(t_2,t_1)|\mathrm{B}\rangle\big]\,. \tag{3.6.34}$$

La probabilité de fidélité de l'électron au proton initial entre t_1 et t_2 vaut

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{\mathrm{fid}}(t_2,t_1) &= \big|\langle\mathrm{A}|v(t_2)\rangle\big|^2\\ &= \cos^2\eta(t_2,t_1)\,,\end{aligned} \tag{3.6.35}$$

et, bien entendu, la probabilité de capture par l'autre proton :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{\mathrm{cap}}(t_2,t_1) &= \big|\langle\mathrm{B}|v(t_2\rangle\big|^2\\ &= \sin^2\eta(t_2,t_1)\,.\end{aligned} \tag{3.6.36}$$

C'est à la limite asymptotique $t_1 \to -\infty$ et $t_2 \to +\infty$, correspondant aux conditions expérimentales, que ces expressions prennent tout leur sens. On note en effet que

$$\eta(+\infty,-\infty) = \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t\,K\big(\mathsf{v}|t|\big) \tag{3.6.37}$$

dépend très simplement de la vitesse v. En effet, on a immédiatement

$$\eta(+\infty,-\infty) = \frac{\mathsf{v}_0}{\mathsf{v}}\,, \tag{3.6.38}$$

où l'on a défini la vitesse caractéristique

$$\mathsf{v}_0 := \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\,K\big(|x|\big) = 2\int_0^{\infty}\mathrm{d}x\,K(x)\,. \tag{3.6.39}$$

Ainsi donc, les probabilités expérimentalement mesurables s'expriment-elles sous la forme

$$\begin{cases}\mathcal{P}_{\mathrm{fid}} = \cos^2(\mathsf{v}_0/\mathsf{v})\,,\\ \mathcal{P}_{\mathrm{cap}} = \sin^2(\mathsf{v}_0/\mathsf{v})\,.\end{cases} \tag{3.6.40}$$

Cette dépendance oscillatoire particulière par rapport à la vitesse relative v du proton et de l'atome d'hydrogène correspond effectivement aux résultats expérimentaux de façon qualitativement remarquable étant donné la grossièreté de l'approximation par un système d'ordre 2 utilisée (figure **3.4**) ; les valeurs numériques elles-mêmes peuvent être interprétées avec fruit (exercice **3.17**). On peut comprendre en termes plus physiques la nature oscillatoire des probabilités calculées. L'expression (3.6.39) qui définit v_0 permet de l'écrire sous la forme

$$\mathsf{v}_0 = 2\,\overline{K}\,D\,, \tag{3.6.41}$$

où $\overline{K}$ est une estimation moyenne de l'énergie de couplage K et D une estimation de la distance sur laquelle joue ce couplage — autrement dit de la portée de l'interaction. Dès lors (3.6.37) se réécrit :

$$\eta(+\infty,-\infty) = 2\,\overline{K}\,\frac{D}{\mathsf{v}} = 2\,\overline{K}\,T\,, \tag{3.6.42}$$

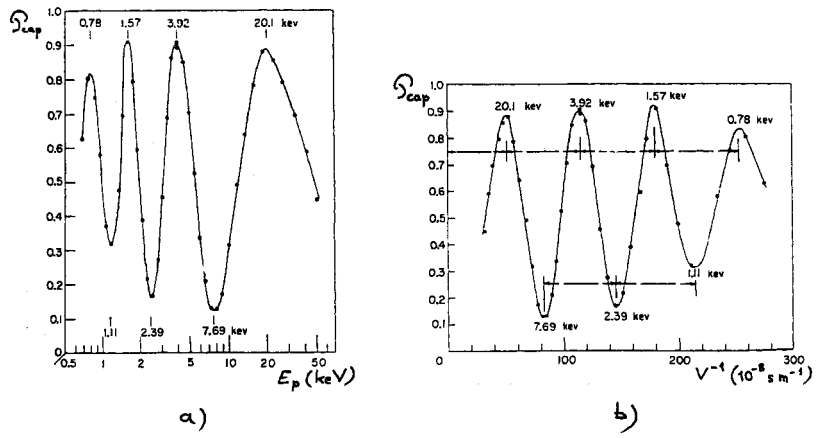


FIG. 3.4 – **La probabilité de transfert**
La probabilité de transfert de l'électron d'un proton à l'autre dans la réaction $H^+ + H \rightarrow H^+ + H$ est donnée :
a) en fonction de l'énergie du proton incident,
b) en fonction de la vitesse v du proton incident.
[Figure d'après G.J. Lockwood & E. Everhart, "Resonant Electron Capture in Violent Proton-Hydrogen Atom Collisions", *Phys. Rev.* **125** (1962), 567.]

où $T = D/\mathsf{v}$ est le temps de transit à travers la zone d'interaction. Suivant la valeur de T, le déphasage (3.6.42) varie, conduisant aux oscillations observées. Ajoutons enfin qu'une étude de la probabilité de capture en fonction, non pas de l'énergie du proton incident, mais de l'angle de diffusion, montre également des oscillations qui s'expliquent par le même phénomène d'interférence typiquement quantique (exercice **3.19**).

Exercices

3.1 Le théorème de Wigner permet en principe à un opérateur d'invariance tel que l'opérateur d'évolution $\mathcal{U}(t_2, t_1)$ d'être soit unitaire, soit anti-unitaire.

a. Montrer que si l'on demande — raisonnablement ! — à $\mathcal{U}(t_2, t_1)$ d'être continu par rapport aux paramètres t_1 et t_2, il est soit unitaire, soit anti-unitaire pour *toutes* les valeurs de t_1 et t_2 (autrement dit, il n'y a pas des $\mathcal{U}$ unitaires et d'autres anti-unitaires suivant leurs arguments).

b. Déduire alors de la relation de composition (3.2.4) ou de la condition (3.2.5) que l'hypothèse d'anti-unitarité est contradictoire et que $\mathcal{U}$ est donc nécessairement unitaire.

3.2 Nous supposons que, comme la mécanique classique, la quantique est invariante par inversion du sens d'écoulement du temps — on dit souvent, plus brièvement, par "renversement du temps". Autrement dit, à tout état v d'un système quantique conservatif correspond un état v' où les mêmes phénomènes se déroulent "à l'envers" (par exemple, les positions moyennes des quantons dans l'état v' sont les mêmes que dans l'état v, mais les vitesses sont inversées). L'invariance par renversement du temps signifie que la correspondance $v \to v'$ préserve les probabilités de transition. D'après le théorème de Wigner (chapitre 1, section 8), elle peut donc être réalisée par un opérateur unitaire ou anti-unitaire $\mathfrak{T}$: $v' = \mathfrak{T}v$.

a. Montrer que l'opération $\mathfrak{T}^2$ ramenant le système à son état physique initial, ne peut différer de l'identité que par un facteur de phase :

$$\mathfrak{T}^2 = e^{i\chi} I \,.$$

b. Considérant l'évolution temporelle de deux états tels que v et $v' = \mathfrak{T}v$, montrer que l'opérateur de renversement du temps $\mathfrak{T}$ et l'opérateur d'évolution $U(t)$ doivent obéir à la relation

$$\mathfrak{T}\, U(t) = e^{i\chi}\, U(-t)\, \mathfrak{T} \,.$$

c. Appliquant cette dernière relation à l'état v décomposé sur la base des états stationnaires (voir (3.4.2)), montrer que *l'opérateur de renversement du temps $\mathfrak{T}$ est anti-unitaire* (on explorera les conséquences de l'alternative : $\mathfrak{T}$ est soit linéaire, soit antilinéaire, et on montrera que la première hypothèse aboutit à une contradiction).

d. À partir de la relation $\mathfrak{T}^2 = e^{i\chi} I$ calculer $\mathfrak{T}^3$ de deux façons différentes en utilisant l'anti-unitarité de $\mathfrak{T}$. En déduire que $e^{i\chi} = \pm 1$ et donc que

$$\mathfrak{T}^2 = \pm I \,.$$

e. Un quanton libre de masse m est dans un état propre de quantité de mouvement. On a vu (*Rudiments*, chapitre 5, section 4) et on reverra (chapitre 5, section 4A) que la fonction d'onde d'un quanton libre de masse m dans un état propre de quantité de mouvement est donnée par :

$$\Phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}; t) = A\, e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)} \,,$$

où $E = \mathbf{p}^2/2m + V_0$. Montrer que par renversement du temps, sa fonction d'onde doit se transformer en

$$\mathfrak{T}\Phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r};t) = \Phi_{-\mathbf{p}}(\mathbf{r};-t)\,.$$

En déduire que le renversement du temps agit sur toutes les fonctions d'onde (en position) par la conjugaison complexe :

$$\mathfrak{T}\Phi(\mathbf{r};t) = \overline{\Phi(\mathbf{r};t)}\,.$$

Vérifier que $\mathfrak{T}$ a bien les propriétés générales obtenues ci-dessus.

3.3 Établir, par récurrence, la relation générale (3.2.16).

3.4 Établir la forme matricielle (3.4.9) de l'équation d'évolution dans une base arbitraire.

3.5 Dans le modèle d'ordre 2 de l'ion moléculaire H_2^+, on considère deux bases : la base $\mathcal{B} = \{|\mathrm{A}\rangle, |\mathrm{B}\rangle\}$ de localisation, et la base $\mathcal{B}_\mathrm{s} = \{|\mathrm{f}\rangle, |\mathrm{e}\rangle\}$ des états stationnaires, reliées par (3.4.20).

a. Écrire explicitement la matrice de passage S de $\mathcal{B}_\mathrm{s}$ à $\mathcal{B}$ et vérifier que

$$\mathsf{H}^{\mathcal{B}} = \mathsf{S}\,\mathsf{H}^{\mathcal{B}_\mathrm{s}}\mathsf{S}^{-1}\,.$$

b. Calculer la matrice représentant l'opérateur d'évolution dans la base $\mathcal{B}$ à partir de sa forme (3.4.23) diagonale dans la base $\mathcal{B}_\mathrm{s}$:

$$\mathsf{U}^{\mathcal{B}}(t) = \mathsf{S}\,\mathsf{U}^{\mathcal{B}_\mathrm{s}}(t)\,\mathsf{S}^{-1}\,,$$

et vérifier que l'on retrouve l'expression (3.4.40).

3.6 Soit $A(t)$ une grandeur physique dont l'expression dépend explicitement du temps. Montrer que pour obéir à (3.5.6) son taux d'évolution A doit être défini par :

$$\dot{A}(t) \coloneqq i[A(t), H] + \frac{\partial A}{\partial t}$$

(théorème d'Ehrenfest).

3.7 On considère le taux d'évolution $\dot{A} \coloneqq i[A, H]$ d'une grandeur physique A ne dépendant pas explicitement du temps, et on s'intéresse à sa valeur moyenne $\langle\dot{A}\rangle_v$ dans un état $|v\rangle$.

a. Montrer que si $|v\rangle$ est un état stationnaire, cette valeur moyenne est nulle, conformément à l'intuition physique.

b. On considère un état $|v\rangle$ combinaison linéaire de deux états stationnaires $|u_1\rangle$ et $|u_2\rangle$, d'énergies propres E_1 et E_2 respectivement : $|v\rangle = c_1|u_1\rangle + c_2|u_2\rangle$, pour $c_1, c_2 \in \mathbb{C}$. Calculer $\langle\dot{A}\rangle_v$ et l'exprimer simplement en termes de la différence d'énergie $\delta E = E_2 - E_1$, et de l'élément de matrice $\langle u_1|A|u_2\rangle$ (et de c_1 et c_2). Commenter.

3.8 La formulation présentée dans ce chapitre de l'évolution temporelle d'un système quantique conservatif n'est pas la seule possible. À côté de cette formulation, dite "formulation de Schrödinger", est parfois utilisée la "formulation de Heisenberg", obtenue par transformation unitaire. Dans la formulation de Schrödinger (que nous indiquerons à l'aide d'un indice "S"), les vecteurs d'état évoluent au cours du temps comme nous l'avons vu :

$$v_\mathrm{S}(t) = U(t)\,v_\mathrm{S}(0)\,,$$

et les grandeurs physiques A_S les plus utilisées (positions, quantités de mouvement, etc.) ne dépendent pas explicitement du temps. Dans la formulation de Heisenberg (indice "H"), on effectue dans l'espace des états une transformation unitaire (donc sans effet physique) dépendant du temps, à l'aide de l'opérateur d'évolution inverse $U^{-1}(t)$:

$$v_\mathrm{H}(t) \coloneqq U^{-1}(t)\,v_\mathrm{S}(t)\,,$$
$$A_\mathrm{H}(t) \coloneqq U^{-1}(t)\,A_\mathrm{S}\,U(t)\,.$$

a. Montrer qu'en formulation de Heisenberg les états sont indépendants du temps (ce sont les opérateurs représentant les grandeurs physiques qui évoluent explicitement).

b. Montrer que le hamiltonien H (indépendant du temps ici puisque le système est conservatif) est le même en formulation de Schrödinger et en formulation de Heisenberg :

$$H_{\mathrm{H}} = H_{\mathrm{S}} \,.$$

c. Montrer que les opérateurs représentant les grandeurs physiques obéissent à une équation d'évolution différentielle :

$$i\,\frac{\mathrm{d}A_{\mathrm{H}}}{\mathrm{d}t} = \big[A_{\mathrm{H}}(t), H\big] \,.$$

Généraliser aux grandeurs aux grandeurs dépendant explicitement du temps en montrant que :

$$i\,\frac{\mathrm{d}A_{\mathrm{H}}}{\mathrm{d}t} = \big[A_{\mathrm{H}}(t), H\big] + \left(\frac{\partial A_{\mathrm{S}}}{\partial t}\right)_{\mathrm{H}} \,.$$

On peut également définir des formulations intermédiaires. Supposons ainsi que le hamiltonien se présente comme une somme de deux termes :

$$H = H_0 + H' \,.$$

Il est alors commode d'utiliser une formulation intermédiaire (indice "I") définie par :

$$\begin{aligned} v_{\mathrm{I}}(t) &\coloneqq U_0^{-1}(t)\, v_{\mathrm{S}} \,, \\ A_{\mathrm{I}}(t) &\coloneqq U_0^{-1}(t)\, A_{\mathrm{S}}\, U_0(t) \,. \end{aligned}$$

où

$$U_0(t) = \exp(-iH_0 t) \,,$$

est l'opérateur d'évolution du hamiltonien partiel H_0.

d. Montrer qu'en formulation intermédiaire, les équations d'évolution des états et des grandeurs physiques s'écrivent :

$$i\,\frac{\mathrm{d}v_{\mathrm{I}}}{\mathrm{d}t} = H'_{\mathrm{I}}(t)\, v_I(t)$$

(on remarquera que $H'_{\mathrm{I}} \neq H'$ en général) et

$$i\,\frac{\mathrm{d}A_{\mathrm{I}}}{\mathrm{d}t} = \big[A_{\mathrm{I}}(t), H_0\big] \,.$$

Cette formulation est particulièrement utile si H' est (en un sens à préciser) petit devant H_0, et que l'évolution selon H_0 est connue. Dans ce cas, $v_{\mathrm{I}}(t)$ évolue lentement, et son équation d'évolution se prête aisément à une résolution approchée.

3.9 Peut-on trouver une grandeur physique dont certains états propres sont stationnaires et d'autres non ? (Indication : la réponse est positive si et seulement si la dimension de l'espace des états est supérieure ou égale à 3). Construire un exemple.

3.10 Soit un système dont le hamiltonien H est indépendant du temps. On le modifie en lui ajoutant un multiple constant de l'unité : $H' = H + \varepsilon I$.

a. Exprimer les valeurs propres et les vecteurs propres de H' à partir de ceux de H.

b. Exprimer le nouvel opérateur d'évolution $U'(t) = \exp(-iH't)$ en terme de $U(t) = \exp(-iHt)$.

c. Qu'en conclure quant à la signification physique de la modification ? Considérer, de ce point de vue la constante E_0 dans tous les exemples concernant l'ion H_2^+.

3.11 Dans le modèle d'ordre 2 de l'ion H_2^+ (section 4B)...

a. Calculer la dispersion quadratique en énergie, $\Delta_{v(t)}E = \left(\langle H^2\rangle_{v(t)} - \langle H\rangle^2_{v(t)}\right)^{1/2}$, pour l'état $|v(t)\rangle$ (3.4.34) qui coïncide avec $|\mathrm{A}\rangle$ à l'instant $t = 0$, en évaluant directement les sandwiches hilbertiens dans la base $\mathcal{B}$.

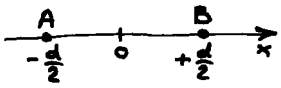
b. Obtenir ce résultat en calculant la valeur moyenne de H par la formule probabiliste

$$\langle H\rangle_v = E_\mathrm{f}\,\mathcal{P}(\mathrm{f} \leftarrow v) + E_\mathrm{e}\,\mathcal{P}(\mathrm{e} \leftarrow v)\,,$$

et de même pour $\langle H^2\rangle_v$.

c. Calculer le produit $\tau\,\Delta E$ où τ est le temps caractéristique de l'évolution (périodique) de $v(t)$, et commenter.

3.12 Supposons les protons de l'ion moléculaire H_2^+ séparés par la distance d et fixés sur un axe Ox aux points A et B d'abscisse $-d/2$ et $+d/2$ respectivement. Dans les états de localisation $|\mathrm{A}\rangle$ et $|\mathrm{B}\rangle$, l'électron est lui-même localisé en ces points, de sorte que l'on peut définir dans ce modèle la grandeur "position" par l'opérateur X, dont la matrice, diagonale dans la base de localisation s'écrit :



$$\mathsf{X}^{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} -d/2 & 0 \\ 0 & d/2 \end{pmatrix}.$$

a. Calculer la valeur moyenne $\langle X\rangle_{v(t)}$ et la dispersion

$$\Delta_{v(t)}X = \left(\langle X^2\rangle_{v(t)} - \langle X\rangle^2_{v(t)}\right)^{1/2}$$

dans l'état $v(t)$ (3.4.34).

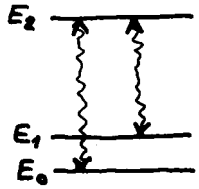
b. Écrire la matrice représentant l'opérateur "vitesse" $\dot{X} = i[X, H]$, et calculer la valeur moyenne de cette grandeur $\langle \dot{X}\rangle_{v(t)}$ dans l'état $v(t)$ considéré. Rétablir la constante quantique $\hbar$ dans ces formules.

c. Écrire la matrice représentant l'opérateur "accélération" $\ddot{X} := i[\dot{X}, H]$. Établir la relation

$$\ddot{X} + 4K^2X = 0$$

entre les opérateurs accélération et position. Commenter sa signification.

3.13 Ce problème fournit un modèle hypersimplifié de la technique dite de "pompage optique", qui permet de porter les atomes dans un état excité stable par l'intermédiaire d'un autre état excité moins stable. On crée ainsi une "inversion de population" (un niveau excité plus peuplé que le fondamental) qui est essentielle au principe de fonctionnement des lasers. On considère un système atomique à trois niveaux d'énergies $E_0 \leq E_1 < E_2$. Les états correspondants seront notés $|0\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$. Ils ne sont pas rigoureusement stationnaires : le couplage avec le champ électromagnétique (émission et absorption de photons) permet des transitions, et le hamiltonien H n'est donc pas diagonal dans la base $\{|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle\}$. Nous supposerons cependant qu'il n'y a pas de transitions directes entre $|0\rangle$ et $|1\rangle$, c'est-à-dire que l'élément de matrice correspondant du hamiltonien est nul :



$$\langle 0|H|1\rangle = 0\,.$$

Pour la seule simplicité des calculs ultérieurs, nous supposerons en outre que les éléments de matrice $\langle 0|H|2\rangle$ et $\langle 1|H|2\rangle$ sont égaux, $\langle 0|H|2\rangle = \langle 1|H|2\rangle = -K$, et que $E_1 = E_0$.

a. Écrire le hamiltonien.

b. Écrire et résoudre les équations différentielles régissant les amplitudes de transition $c_i(t)$ d'un état quelconque $|v(t)\rangle$ vers les états de base : $c_i(t) = \langle i|v(t)\rangle$, $i = 0, 1, 2$.

c. On suppose qu'à l'instant $t = 0$, le système est dans l'état $|0\rangle$. Déterminer les amplitudes $c_i(t)$ avec ces conditions initiales. Quelle est la probabilité $\mathcal{P}_1(t)$ de trouver le système dans l'état $|1\rangle$ à l'instant t, et sa valeur moyenne $\overline{\mathcal{P}_1}$ au cours du temps ? On constate ainsi qu'il est possible de "peupler" l'état $|1\rangle$ à partir de l'état $|0\rangle$ malgré l'absence de transition directe.

3.14 Soit un système — disons un "atome" — à deux niveaux d'énergie E_0 et E_1, correspondant aux états stationnaires $|0\rangle$ et $|1\rangle$. Par couplage avec un "champ électromagnétique" (variable), on induit à partir de l'instant $t = 0$ des transitions entre ces états, régies par l'élément de matrice non-diagonal :

$$\langle 0|H|1\rangle = A(t)\,, \qquad t > 0\,.$$

L'objectif du problème est de montrer qu'un champ périodique possède une efficacité maximale lorsque sa pulsation ω est égale à la différence d'énergie $\varepsilon = E_1 - E_0$: il y a alors *résonance*.

On considère l'état le plus général $|v(t)\rangle$ du système.

a. Écrire les équations différentielles d'évolution couplées satisfaites par les amplitudes $c_0(t) = \langle 0|v(t)\rangle$ et $c_1(t) = \langle 1|v(t\rangle$. Il sera commode pour la suite de choisir l'origine des énergies de façon que $E_0 = 0$.

b. Montrer que $c_0(t)$ (et $c_1(t)$ aussi) obéit à une équation différentielle du second ordre.

c. On considère désormais un "champ électromagnétique" de pulsation ω déterminée : $A(t) = \alpha\, e^{i\omega t}$. Écrire et résoudre l'équation différentielle satisfaite par $c_0(t)$ dans le cas où le système est dans l'état $|0\rangle$ à l'instant initial $t = 0$.

d. Quelle est alors la probabilité d'observer le système dans l'état $|1\rangle$ à l'instant t (*formule de Rabi*) ? Comment dépend-elle de la pulsation ω ?

3.15 Soit un système conservatif d'ordre N dont les états stationnaires $\{\, u_n \mid n = 1, \ldots, N \,\}$ ont des énergies propres $\{E_n\}$. Dans la base $\mathcal{B}$ des états stationnaires, le hamiltonien H_0 est diagonal, avec les éléments de matrice :

$$\mathsf{H}_{0\,mn} = E_m\, \delta_{mn}\,, \qquad m, n = 1, 2, \ldots, N\,.$$

On induit maintenant des transitions par l'intermédiaire d'un champ extérieur oscillant couplant les niveaux, les éléments de matrice non-diagonaux du nouvel hamiltonien H (dépendant du temps) étant harmoniques :

$$\mathsf{H}_{mn} = A_{mn}\, e^{i\omega_{mn}t}, \qquad m < n$$

(l'hermiticité de H donne les éléments de matrice pour $m > n$). Les éléments diagonaux sont supposés rester égaux à ceux de H_0.

On s'intéresse à l'évolution d'un état quelconque $v(t) = \sum_n c_n(t)\, u_n$.

a. Écrire le système d'équations différentielles régissant les composantes $c_n(t)$ de $v(t)$.

b. On considère une "base tournante" $\mathcal{B}'(t)$ dont les vecteurs de base $\{u'_n(t)\}$ sont liés à ceux de la base $\mathcal{B}$ par un changement de phase harmonique :

$$u'_n(t) = e^{i\gamma_n t} u_n\,, \qquad n = 1, \ldots, N\,.$$

Écrire le système d'équation auxquel obéissent les composantes $\{c'_n(t)\}$ de $v(t)$ dans la base $\mathcal{B}'(t)$.

c. Montrer que si (et seulement si) les fréquences ω_{mn} des éléments de matrice non-nuls de H sont de la forme

$$\omega_{mn} = \varepsilon_m - \varepsilon_n \ ,$$

il existe un choix des fréquences $\{\gamma_n\}$ qui rend indépendante du temps la matrice $\mathsf{H}^{\mathcal{B}'}(t)$ du hamiltonien dans la nouvelle base. Écrire ses éléments de matrice. (L'exercice **3.14** traite un cas simple relevant de cette situation.)

3.16 Montrer à partir de l'expression (3.6.16) que, dans le cas le plus général où le hamiltonien dépend du temps, soit $H(t)$, l'opérateur d'évolution obéit à l'équation intégrale :

$$\mathcal{U}(t,s) = I - i\int_s^t \mathrm{d}t'\, H(t')\mathcal{U}(t',s) \ .$$

3.17 Soit un système quantique de hamiltonien $H(t)$ dépendant du temps. On suppose qu'il existe une grandeur A conservée, au sens de la section 1, c'est-à-dire dont les vecteurs propres le restent au cours de leur évolution (voir (3.1.7)). On se place dans le cas simple où les spectres, tant de A que de $H(t)$, sont non-dégénérés.

a. Montrer que $H(t)$ a les mêmes vecteurs propres que A et donc que

$$[A, H(t)] = 0 \ .$$

b. En déduire que les hamiltoniens à différents instants commutent :

$$[H(t), H(s)] = 0 \ .$$

c. Démontrer que l'opérateur d'évolution s'écrit dans ce cas

$$\mathcal{U}(t_2,t_1) = \exp\left(-i\int_{t_1}^{t_2}\mathrm{d}t\, H(t)\right) \ .$$

d. Montrer que le hamiltonien (3.6.22) obéit à cette condition et retrouver ainsi les résultats de la section 6C.

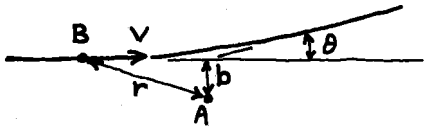
3.18 On considère les résultats expérimentaux sur la probabilité de transfert de l'électron dans la réaction $\mathrm{H} + \mathrm{H}^+ \to \mathrm{H}^+ + \mathrm{H}$ (figure **3.4**).

a. Montrer, d'après la figure **3.4b** que la probabilité de capture $\mathcal{P}_{\mathrm{cap}}$ est à peu près donnée par une fonction sinusoïdale de l'inverse de la vitesse relative, v^{-1}. (On notera que cette sinusoïde ne passe pas à l'origine pour $\mathsf{v}^{-1} = 0$, mais qu'il s'agit là d'un phénomène de haute énergie dont il n'est guère surprenant que notre modèle rudimentaire ne rende pas compte ; les limites du modèle expliquent aussi que la probabilité expérimentale n'atteigne pas les bornes 0 et 1.) Déduire des résultats expérimentaux une valeur numérique de la constante v_0 de la formule (3.6.40).

b. La formule théorique (3.6.38) permet de calculer ce coefficient v_0 à partir des courbes donnant les énergies des états $E_{\mathrm{f}}(d) = E_0 - K(d)$ et $E_{\mathrm{e}}(d) = E_0 + K(d)$ en fonction de la distance des deux protons, figure **2.5**. Tirer de ces courbes une valeur théorique de la constante v_0 et la comparer au résultat expérimental précédent. Voir les exercices suivants pour des perfectionnements du modèle.

3.19 Reprendre la description de la réaction $\mathrm{H} + \mathrm{H}^+ \to \mathrm{H}^+ + \mathrm{H}$ dans le modèle d'ordre 2 perfectionné où l'on tient compte : de la non-orthogonalité des états de localisation de la base, de la dépendance des éléments de matrice diagonaux de H par rapport à la distance d, et de la répulsion coulombienne des deux protons (chapitre 2, section 3E). Montrer que la dépendance des probabilités de capture et de fidélité par rapport à la vitesse v est toujours donnée par (3.6.40) mais où la constante v_0 s'exprime en terme de E_0 et des fonctions $K(d)$, $F(d)$, $S(d)$.

3.20 On veut raffiner encore l'analyse de la probabilité de capture électronique dans la réaction $H + H^+ \to H^+ + H$, étudiée dans la section 6 et l'exercice **3.18**, en tenant compte du fait que la trajectoire du proton incident ne passe pas exactement par le proton cible et que de plus elle est déviée d'un angle θ (figure ci-contre). Cette déviation est supposée petite et la trajectoire est donc assimilable à une droite définie par le paramètre d'impact b.



a. Montrer que la probabilité de capture est toujours de la forme (3.6.40) mais avec un coefficient β dépendant maintenant du paramètre d'impact :

$$\beta(b) = 2\int_b^\infty \mathrm{d}r\, K(r)\, \frac{r}{\sqrt{r^2 - b^2}}$$

(au lieu de (3.6.39)).

b. Soit $U(r)$ le potentiel effectif d'interaction (totale) entre les deux protons. En évaluant le transfert de quantité de mouvement transversal $\Delta p_\perp$ (suivant la normale à la trajectoire), montrer que l'angle de diffusion θ est approximativement donné par

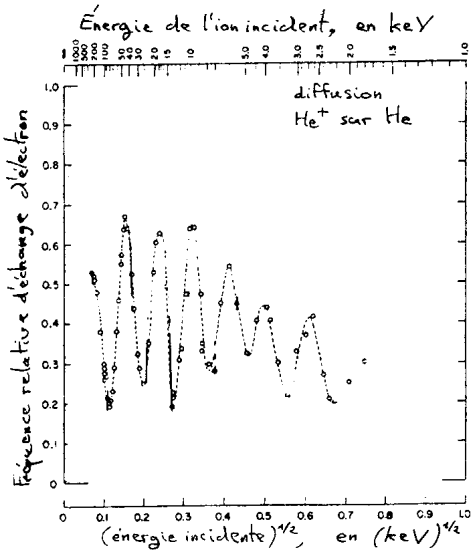
$$\theta = \frac{\Delta p_\perp}{p} = \frac{1}{E}\int_b^\infty \mathrm{d}r \left(-\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\right) \frac{b}{\sqrt{r^2 - b^2}}\,,$$

où $E = \frac{1}{2}mv^2$ et $p = mv$ sont l'énergie et la quantité de mouvement du proton mobile. En déduire que le paramètre d'impact est une fonction du produit θE :

$$b = f(\theta E)\,.$$

c. Conclure, à partir de **a** et **b**, que si l'on étudie la probabilité de capture à énergie donnée en fonction de l'angle de déviation θ, on s'attend à observer des oscillations. Comparer à la figure ci-contre qui donne les résultats d'une expérience menée sur la réaction $He^+ + He \to He^+ + He$.

[Figure d'après F.P. Ziemba & A. Russek, "Resonance Electron Exchange in Large-Angle Scattering of He^+ on He at keV Energies", *Phys. Rev.* **115** (1959), 922.]



Chapitre 4

Comportement spatial. Position et quantité de mouvement

Ce chapitre est consacré à la description des propriétés spatiales des quantons. Nous allons y étudier les grandeurs physiques liées au déplacement dans l'espace, au premier chef la position et la quantité de mouvement, telles qu'elles se présentent dans le formalisme hilbertien de la théorie quantique.

Comme l'analyse de l'évolution temporelle au chapitre 3, celle du comportement spatial en théorie quantique est essentiellement fondée sur un principe de symétrie, ici, l'invariance par translation d'espace. Les deux premières sections introduisent sur cette base les opérateurs représentant les grandeurs "position" et "quantité de mouvement" d'un quanton. La troisième concrétise la description de l'espace de Hilbert des états du quanton à partir des amplitudes de probabilité en position et quantité de mouvement — les "fonctions d'onde". La quatrième section est consacrée aux inégalités de Heisenberg, formalisées de diverses façons. La cinquième section enfin étend à l'espace à trois dimensions les résultats jusque là volontairement limités à une dimension, et traite une application concrète de ces idées : la mesure des "profils Compton".

1 Les translations d'espace et la quantité de mouvement

A Le groupe des translations

Nous supposons pour l'instant l'espace à une dimension, et l'identifions à la droite réelle. Choisissons sur la droite une origine O et repérons un point quelconque M par son abscisse x. On appellera "translation de longueur a", l'opération T_a qui transforme l'origine O en O' tel que $\mathrm{OO}' = a$ (figure **4.1**). Dans cette opération, l'abscisse x d'un point quelconque M subit la transformation

$$T_a : \; x \to x' = x - a \, . \tag{4.1.1}$$

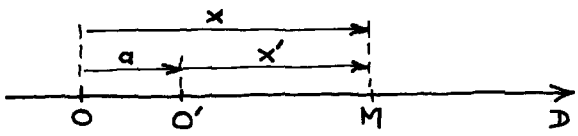


FIG. 4.1 – **Translation spatiale**
Sous l'effet d'une translation spatiale T_a, l'origine O du repère utilisé sur la droite D est décalée en O', tel que $\mathrm{OO}' = a$. Dans le nouveau repère, l'abscisse x' d'un point M, $x' = \mathrm{O}'\mathrm{M}$, est donnée en fonction de son abscisse $x = \mathrm{OM}$ dans l'ancien repère par $x' = x - a$.

Les translations forment d'évidence un groupe $\mathcal{T}$ à un paramètre additif et continu[1]. On a la loi de composition

$$T_{a'} \circ T_a = T_{a'+a} \,. \tag{4.1.2}$$

Le groupe des translations $\mathcal{T}$ est isomorphe au groupe additif des réels.

Considérons maintenant un système quantique dans un certain état. Le vecteur d'état qui le décrit dépend évidemment du repère utilisé — tout comme la coordonnée de position d'une particule classique, on vient de le voir, dépend du repère par rapport auquel elle est définie. Soit donc v le vecteur décrivant le système quantique dans le repère O, et v' dans le repère O'. Un autre état du système sera décrit par un vecteur w dans le repère O, et w' dans le repère O'. La probabilité de transition entre ces deux états — notion qui est au cœur des analyses théoriques aussi bien que des études expérimentales en physique quantique — est donnée par $|(w, v)|^2$ dans le repère O, et par $|(w', v')|^2$ dans le repère O'. Affirmer que la forme des lois qui gouvernent le système est invariante par la translation qui relie les deux repères, c'est dire que cette probabilité ne doit pas dépendre du repère dans lequel elle est évaluée, et que l'on a donc $|(w', v')|^2 = |(w, v)|^2$. Ceci doit évidemment valoir pour tout couple d'états. Nous sommes donc dans les conditions exactes du théorème de Wigner (chapitre 1, section 8), et pouvons en conclure à l'existence d'un opérateur unitaire $\mathcal{U}(\mathrm{O}', \mathrm{O})$ qui représente, dans l'espace des états, le changement de repère :

$$v' = \mathcal{U}(\mathrm{O}', \mathrm{O})\, v \,. \tag{4.1.3}$$

Un argument absolument parallèle à celui utilisé pour l'invariance par translation de temps (chapitre 3, section 1C) indique que, si le système est isolé, l'opérateur unitaire $\mathcal{U}(\mathrm{O}', \mathrm{O})$ ne peut dépendre séparément des deux repères O et O', mais seulement de la translation T_a qui les relie : $\mathrm{O}' = T_a \mathrm{O}$. Si en effet, nous avions utilisé un autre repère au départ, soit Q, et effectué la *même* translation T_a pour définir un nouveau repère Q', nous aurions obtenu un opérateur unitaire $\mathcal{U}(\mathrm{Q}', \mathrm{Q})$. Mais le système étudié, étant isolé, ne peut être sensible au

[1] Nous avons tout naturellement choisi un paramétrage additif du groupe, chaque translation étant repérée par sa longueur (plutôt que par le cube, par exemple, ou une fonction quelconque de cette longueur). En fait, un théorème élémentaire mais puissant garantit, pour *tout* groupe continu à un paramètre, l'existence d'une telle paramétrisation. On trouvera un énoncé, une démonstration et une utilisation pédagogiques de ce théorème dans J.-M. Lévy-Leblond & J.-P. Provost, "Additivity, Rapidity, Relativity", *Am. J. Phys.* **47** (1979), 1045.

choix (arbitraire) du repère initial, et ses propriétés de transformation par translation ne peuvent en dépendre. En d'autres termes, de la condition

$$\mathcal{U}(T_a\mathrm{O},\mathrm{O}) = \mathcal{U}(T_a\mathrm{Q},\mathrm{Q}) \tag{4.1.4}$$

on déduit que l'opérateur $\mathcal{U}$ ne dépend en fait que de la translation T_a elle-même — ou, plus simplement, de la longueur a de cette translation. On peut donc écrire

$$\mathcal{U}(T_a\mathrm{O},\mathrm{O}) = U(a)\,. \tag{4.1.5}$$

En conclusion, un état représenté par le vecteur d'état $v \in \mathcal{H}$ est, après la translation T_a, représenté par un vecteur $v' \in \mathcal{H}$ tel que

$$T_a :\ v \to v' = U(a)\,v\,, \qquad \text{avec } v, v' \in \mathcal{H}, \tag{4.1.6}$$

où, répétons-le, U est un opérateur unitaire :

$$U^\dagger(a) = U^{-1}(a)\,. \tag{4.1.7}$$

Observons que dans le point de vue *passif* que nous avons adopté pour analyser les invariances en théorie quantique, la translation T_a n'affecte pas le système physique lui-même, qui reste inchangé. Elle s'applique au référentiel dans lequel il est repéré (changement d'origine : $\mathrm{O} \to \mathrm{O}'$) de sorte que c'est la *description* du système qui est modifiée.

La multiplication des opérateurs unitaires $\{U(a)\}$ doit représenter la composition additive (4.1.2) du groupe des translations $\mathcal{T}$:

$$U(a')\,U(a) = U(a'+a)\,. \tag{4.1.8}$$

Comme pour le groupe des translations de temps au chapitre précédent, nous avons ici une représentation unitaire du groupe des translations d'espace.

Notons à partir de (4.1.8) les propriétés évidentes :

$$U(0) = I\,, \tag{4.1.9}$$

et

$$U^{-1}(a) = U(-a)\,. \tag{4.1.10}$$

B Le générateur, la quantité de mouvement

Comme au chapitre précédent encore (section 2C), à la représentation unitaire du groupe des translations d'espace est associé un générateur K, opérateur hermitique dans l'espace des états $\mathcal{H}$, tel que

$$U(a) = \exp(iKa)\,. \tag{4.1.11}$$

Pour des raisons que l'on explicitera ultérieurement (chapitre 5, section 4A), la convention de signe adoptée ici diffère de celle choisie pour le cas temporel (chapitre 3, section 2B).

On peut identifier la grandeur physique représentée par l'opérateur hermitique K en considérant ses états propres. Soit ainsi u_k un vecteur propre de K de valeur propre k :

$$Ku_k = ku_k\,,\ \text{avec } u_k \in \mathcal{H}\,. \tag{4.1.12}$$

Sous l'effet d'une translation T_a ce vecteur devient, suivant la règle générale (4.1.6),

$$T_a : \; u_k \to u'_k = U(a)\, u_k \,. \tag{4.1.13}$$

Compte tenu de l'expression (4.1.11) de $U(a)$ et de la propriété (4.1.12), il vient

$$\begin{aligned} u'_k &= \exp(iKa)\, u_k \\ &= e^{ika} u_k \,. \end{aligned} \tag{4.1.14}$$

Le vecteur u'_k ne diffère de u_k que par un facteur de phase. Il représente donc le même état physique : *les états propres de K sont invariants par translation.* C'est dire qu'ils sont indifférents à la position de l'origine des coordonnées, et ne privilégient aucun point particulier de l'espace. Ils sont donc totalement délocalisés. L'amplitude de transition d'un état u_k vers un état quelconque v, sous l'effet d'une translation T_a, se voit multipliée par le facteur de phase e^{ika} :

$$(v, u'_k) = e^{ika}(v, u_k) \,, \tag{4.1.15}$$

et présente donc une dépendance harmonique en a. Cette dépendance, nous le savons (*Rudiments*, chapitre 2, section 3C), est caractéristique des états propres de la quantité de mouvement ; la valeur de l'ondulation k figurant dans le facteur de phase harmonique e^{ika} s'identifie, au facteur $\hbar$ près, à la valeur (propre) p de la quantité de mouvement :

$$p = \hbar k \,, \tag{4.1.16}$$

suivant la relation de de Broglie. Ainsi donc, l'opérateur K n'est-il autre, à $\hbar$ près, que l'opérateur P représentant la quantité de mouvement :

$$P = \hbar K \,. \tag{4.1.17}$$

Comme nous en avons pris l'habitude, nous travaillerons désormais avec un système d'unités où la constante quantique est prise pour unité d'action ($\hbar = 1$) et identifierons donc l'opérateur quantité de mouvement P et le générateur des translations. Dans ce système, l'opérateur unitaire de translation s'écrit

$$U(a) = \exp(iPa) \,, \tag{4.1.18}$$

et un état propre de P, u_p, défini par

$$P\, u_p = p\, u_p \,, \tag{4.1.19}$$

se transforme par translation en

$$u'_p = U(a)\, u_p = e^{ipa}\, u_p \,. \tag{4.1.20}$$

2 La position et la relation de commutation canonique

A Localisation, position et translations

En physique classique, une transformation de repère modifie effectivement la description d'un système, c'est-à-dire la valeur de certaines de ses grandeurs

physiques, au premier chef sa position — c'est même ainsi que la translation a été définie en (4.1.1). On peut de même penser qu'une translation modifiera les grandeurs physiques d'un quanton et en tout cas sa position — si une telle grandeur existe. Nous ne savons encore rien sur la notion quantique de position, et nous allons justement utiliser ses hypothétiques propriétés de transformation par translation pour la définir. Nous supposons donc qu'il existe, dans l'espace des états du système quantique étudié, un opérateur hermitique X représentant sa position. Considérons les états propres u_x de l'opérateur position X :

$$X\,u_x = x\,u_x\,. \tag{4.2.1}$$

Un tel état u_x possède en propre une valeur x de la position et peut être dit "localisé en x". Il semble raisonnable d'espérer que ces états quantiques localisés se comportent, sous l'effet d'une translation, comme les états localisés (par essence) d'un objet classique. Autrement dit, nous conjecturons qu'un état quantique localisé en x, soit u_x, se transforme par une translation T_a en un état localisé en $(x-a)$, soit u_{x-a}, démarquant ainsi la relation (4.1.1). La translation étant effectuée par l'opérateur unitaire $U(a)$, nous voulons donc avoir

$$T_a :\ u_x \to u'_x = U(a)\,u_x = u_{x-a}\,. \tag{4.2.2}$$

Il importe de comprendre le statut de cette hypothèse. Elle repose sur l'idée que la théorie quantique, aussi profondément différente soit-elle de la théorie classique, doit avoir avec elle certaines homologies structurelles, en particulier quant à ses aspects spatio-temporels. Sauf à y être contraints par les faits — mais tel n'est pas le cas —, nous supposons en effet que le cadre spatio-temporel, abstraitement défini par ses symétries (translations, rotations...), a la même structure pour la physique quantique que pour la physique classique où ce cadre a été d'abord explicité. Ce principe qui nous sert de guide heuristique pour la construction de la théorie quantique repose à la vérité sur l'idée inverse que, dans le passage de la théorie quantique, considérée comme fondamentale, à son approximation par la théorie classique, cette structure de l'espace-temps n'est pas altérée. Les symétries spatio-temporelles observées à l'échelle classique peuvent être alors utilisées pour explorer le monde quantique sous-jacent. C'est l'idée que nous appliquons ici pour dégager la notion quantique de position.

Revenons donc à la condition (4.2.2). L'état localisé u_{x-a} est état propre de la position X :

$$X\,u_{x-a} = (x-a)\,u_{x-a} \tag{4.2.3}$$

qui, d'après (4.2.2), peut s'écrire

$$\begin{aligned} X\,U(a)\,u_x &= (x-a)\,U(a)\,u_x \\ &= U(a)\,(X-aI)\,u_x\,, \end{aligned} \tag{4.2.4}$$

soit encore

$$U^{-1}(a)\,X\,U(a)\,u_x = (X-aI)\,u_x\,. \tag{4.2.5}$$

Mais cette relation valant pour tous les états u_x qui forment une base de l'espace des états, elle implique une relation entre les opérateurs eux-mêmes :

$$U^{-1}(a)\,X\,U(a) = X - aI\,. \tag{4.2.6}$$

Nous allons bientôt montrer qu'il existe bien un opérateur position X satisfaisant la propriété fondamentale (4.2.6), qui nous permettra d'ailleurs de le caractériser explicitement. Observons d'abord que cette relation a une conséquence toute naturelle sur les propriétés spatiales d'un vecteur d'état quelconque v. Soit $\langle X\rangle_v = \langle v|X|v\rangle$ la valeur moyenne de la position dans l'état v. Après une translation T_a, le système est décrit par un nouveau vecteur $v' = U(a)\,v$ et la valeur moyenne de sa position devient $\langle X\rangle_{v'} = \langle v'|X|v'\rangle$. Ces deux valeurs moyennes sont très simplement reliées, en vertu de (4.2.6) :

$$\begin{aligned}\langle v'|X|v'\rangle &= \big[\langle v|U^\dagger(a)\big]\,X\,\big[U(a)|v\rangle\big] \\ &= \langle v|U^{-1}(a)\,X\,U(a)|v\rangle \\ &= \langle v|(X-aI)|v\rangle = \langle v|X|v\rangle - a\langle v|I|v\rangle\,. \end{aligned} \tag{4.2.7}$$

Soit :

$$\langle X\rangle_{v'} = \langle X\rangle_v - a\,, \tag{4.2.8}$$

où l'on reconnaît l'équivalent de la transformation classique de la position (4.1.1). Alternativement, si comme le suggère l'équation (4.2.6) on définit l'opérateur

$$X' \coloneqq U^{-1}(a)\,X\,U(a)\,, \tag{4.2.9}$$

la relation (4.2.8) peut se réécrire

$$\langle X'\rangle_v = \langle X\rangle_v - a\,. \tag{4.2.10}$$

La transformation de la valeur moyenne de la position est donc susceptible des deux formulations (4.2.8) et (4.2.10) qui sont les exacts homologues des formulations de Schrödinger et de Heisenberg pour les translations temporelles (voir exercice **3.8**).

B La relation de commutation canonique

Puisque l'opérateur unitaire $U(a)$ est engendré par l'opérateur quantité de mouvement P, selon (4.1.18), la propriété de translation de X (4.2.6) implique une relation spécifique entre X et P. D'après la définition même de l'exponentielle (chapitre 1, section 3), on réécrit (4.2.6) sous la forme développée

$$\big(I - iaP + \tfrac{1}{2}(-iaP)^2 + \cdots\big)X\big(I + iaP + \tfrac{1}{2}(iaP)^2 + \cdots\big) = X - aI\,. \tag{4.2.11}$$

Le membre de gauche peut être réordonné suivant un développement en série en a. D'après la formule de Campbell-Baker-Hausdorff (exercice **1.30**) :

$$\begin{aligned} X + ia\big[X,P\big] + \frac{(ia)^2}{2}\big[\big[X,P\big],P\big] + \cdots \\ \cdots + \frac{(ia)^n}{n!}\big[\ldots\big[\big[X,P\big],P\big]\ldots,P\big] + \cdots = X - aI\,. \end{aligned} \tag{4.2.12}$$

Cette égalité doit valoir pour toute translation a ; on peut donc identifier les termes des deux membres à chaque ordre en a. Au premier ordre, il vient

$$\big[X,P\big] = iI\,. \tag{4.2.13}$$

Résultat remarquable, cette identité nécessaire suffit aussi puisqu'elle entraîne la validité automatique de la condition au second ordre :

$$[[[X, P], P] = 0 \tag{4.2.14}$$

— et, de même, à tous les ordres suivants. Ainsi la propriété de translation globale (4.2.6) de X est-elle équivalente à son expression locale, à savoir la relation (4.2.13) donnant le commutateur de X avec le générateur P des translations. Cette relation est appelée "relation de commutation canonique"[2], à cause tant de l'importance fondamentale des opérateurs X et P, que de la simplicité de leur commutateur, multiple de l'identité. De façon générale, deux opérateurs A et B liés par une relation de commutation canonique

$$[A, B] = iI \tag{4.2.15}$$

sont dits "conjugués" ; nous dirons également qu'ils constituent une "paire canonique".

Notre discussion n'a pas été menée avec une grande rigueur mathématique. En particulier, les opérateurs X et P n'étant pas bornés (on le verra plus loin), ils ne peuvent être définis sur tout l'espace de Hilbert $\mathcal{H}$. C'est l'une des raisons pour lesquelles on préfère parfois travailler avec les opérateurs unitaires obtenus par exponentiation à partir de P et de X, soit $U(a)$ donné par (4.1.18), et $V(q)$ défini de la même façon par

$$V(q) := \exp(iXq) \,. \tag{4.2.16}$$

Une autre raison tient évidemment à la signification physique directe de ces opérateurs. L'opérateur $U(a)$ représente en effet, par construction même, l'action des translations spatiales dans l'espace des états $\mathcal{H}$. Quant à $V(q)$, il est facile de montrer (exercice **4.1**) qu'il entretient avec P une relation analogue à celle de $U(a)$ avec X, donnée par (4.2.6), à savoir :

$$V^{-1}(q)\, P\, V(q) = P + qI \,. \tag{4.2.17}$$

Autrement dit, $V(q)$ "translate" la quantité de mouvement ; il est directement lié aux changements de référentiels galiléens, comme nous le verrons au chapitre 5. Les opérateurs $U(a)$ et $V(q)$ satisfont une relation, dite "de Weyl"

$$V^{-1}(q)\, U^{-1}(a)\, V(q)\, U(a) = e^{-iqa}\, I \tag{4.2.18}$$

(exercice **4.2**). Cette relation est algébriquement équivalente à la relation de commutation canonique, mais, mettant en jeu des opérateurs unitaires, donc bornés, il est plus facile de la traiter avec la rigueur mathématique éventuellement souhaitée.

La non-commutativité de X et P exprime de façon condensée la spécificité des notions de position et de quantité de mouvement en théorie quantique, et, en particulier, leur *incompatibilité* : aucun état propre de la position (état localisé) ne peut être en même temps état propre de la quantité de mouvement. Ce caractère spécifiquement quantique se lit clairement sur la relation de commutation canonique si l'on y rétablit la constante quantique ; l'analyse dimensionnelle

[2] Du grec *κανών* (*kanón*) = règle.

montre directement, puisque le commutateur $[X, P]$ a la dimension d'une action, qu'elle doit s'écrire

$$[X, P] = i\hbar I \,. \tag{4.2.19}$$

L'inégalité de Heisenberg spatiale qui exprime l'incompatibilité de X et P (voir *Rudiments*, chapitre 3, section 2B) peut d'ailleurs se démontrer rigoureusement à partir de la relation de commutation canonique (voir section 4 ci-dessous). L'incompatibilité de X et P entraîne ipso facto celle de X avec toute fonction de P, et réciproquement. Il est aussi intéressant qu'aisé d'écrire les relations de commutation qui expriment ce fait (exercice **4.3**).

Enfin, il résulte de la non-commutativité de X et P qu'il faut prendre garde à l'écriture, en théorie quantique, de toute grandeur physique que, par analogie avec la mécanique classique, on souhaiterait exprimer comme fonction de la position et de la quantité de mouvement. Ainsi, diverses expressions classiques d'une même fonction de x et p (à titre d'exemple : x^2p, xpx, px^2) conduisent à des expressions quantiques (ici X^2P, XPX, PX^2) qui définissent des opérateurs différents. Se posent donc des problèmes d'*ordre* pour l'écriture de telles expressions. De plus, si $f(x, p)$ est une grandeur classique, l'expression $f(X, P)$ fournit un opérateur qui n'est en général pas hermitique et ne peut représenter une grandeur quantique (exercices **4.4** et **4.5**).

Le caractère *canonique* de la relation de commutation (4.2.13) tient essentiellement à ce que tout opérateur dans l'espace de Hilbert $\mathcal{H}$ où sont définis X et P peut s'exprimer en termes de X et P. Les grandeurs X et P, munies de leur relation de commutation canonique, suffisent à définir un modèle cohérent et complet du système quantique : le quanton unidimensionnel sans spin. Dans ce cas, toute grandeur ne peut être qu'une fonction de X et P. Nous ne démontrerons pas cet énoncé, ce qui exigerait d'abord de lui donner, ainsi qu'à toute la discussion précédente, un statut mathématique beaucoup plus rigoureux. Nous nous contenterons de le rendre plausible plus loin (section 3G).

Nous pouvons cependant dès maintenant justifier ce résultat en termes généraux. Considérons pour commencer deux opérateurs hermitiques qui commutent :

$$[A, B] = 0 \,. \tag{4.2.20}$$

Comme nous l'avons vu (chapitre 1, section 6), ils ont mêmes vecteurs propres. Tout opérateur qui s'exprime à partir de A et B, soit $f(A, B)$, a encore les mêmes vecteurs propres, et commute avec A et B. Deux opérateurs qui commutent ne peuvent donc engendrer que les opérateurs qui commutent avec eux — soit a priori un tout petit sous-ensemble des opérateurs dans l'espace de Hilbert $\mathcal{H}$. Supposons maintenant que A et B ne commutent pas, soit

$$[A, B] = iC \,, \tag{4.2.21}$$

et que leur commutateur C (à i près) ait un certain nombre de valeurs propres nulles. Les vecteurs propres correspondants forment une base pour un sous-espace $h \subset \mathcal{H}$. La restriction, à *ce* sous-espace d'un opérateur $f(A, B)$ y commute avec les restrictions de A et B. Autrement dit, les restrictions à h des fonctions de A et B ne forment encore qu'un petit sous-ensemble des opérateurs dans h (restriction des opérateurs dans $\mathcal{H}$). Pour dépasser cette limitation, il faut donc que le commutateur C n'ait aucune valeur propre nulle. Les plus simples de tels opérateurs, et les plus "naturels", sont ceux dont toutes les valeurs propres sont égales, autrement dit les multiples de l'identité. À un facteur d'échelle

près, nous retrouvons donc pour A et B la relation de commutation canonique comme condition nécessaire plausible pour que les fonctions de A et B fournissent *tous* les opérateurs de $\mathcal{H}$ — pour autant qu'il soit possible de trouver deux tels opérateurs. Nous avons vu au chapitre 1, section 6D, que la relation de commutation canonique était également une condition suffisante. Et nous reprendrons cette question sous une forme plus concrète un peu plus loin (section 3G).

Concluons par une conséquence simple et souvent utile du caractère canonique des opérateurs X et P, à savoir : tout opérateur A, défini dans le même espace que X et P et commutant avec eux, est un multiple de l'identité :

$$\begin{cases} [A, X] = 0 \,, \\ [A, P] = 0 \,, \end{cases} \quad \Longrightarrow \quad A = \alpha I \tag{4.2.22}$$

(voir exercice **4.7**). Les opérateurs X et P munis de leur commutateur (4.2.13) constituent un ensemble irréductible (chapitre 1, section 6D) ; ils suffisent pour définir un espace de Hilbert où tout opérateur est fonction de X et P.

3 Réalisations "x" et "p"

A Les spectres de X et P

Une des premières conséquences de la relation de commutation canonique (4.2.13) est que *le spectre de chacun des opérateurs X et P est continu et s'étend à la droite entière*. Nous l'avons déjà pratiquement établi dans la section 2A. Reprenons cet argument à l'envers en introduisant la notation de Dirac que nous allons utiliser désormais. Soit $|x\rangle$ un état propre de X correspondant à une valeur propre x :

$$X|x\rangle = x|x\rangle \,. \tag{4.3.1}$$

Considérons l'état obtenu par la translation T_a, soit $|x'\rangle = U(a)\,|x\rangle$. Alors, d'après (4.2.6) :

$$\begin{aligned} X\,U(a)\,|x\rangle &= U(a)\,(X - aI)|x\rangle \\ &= (x - a)\,U(a)\,|x\rangle \,. \end{aligned} \tag{4.3.2}$$

Autrement dit, $U(a)\,|x\rangle$ est aussi un état propre de X, soit $|x'\rangle$ avec la valeur propre $x' = x - a$. L'interprétation physique est claire : $|x\rangle$ est un état localisé au point d'abscisse x, qui sous l'action de l'opérateur de translation $U(a)$ se transforme en un état localisé au même point, mais repéré maintenant par l'abscisse $x' = x - a$:

$$|x'\rangle := U(a)\,|x\rangle = |x - a\rangle \,. \tag{4.3.3}$$

En faisant varier a, on obtient donc, à partir d'une valeur propre x quelconque, l'ensemble des nombres réels pour valeurs propres. En utilisant la relation homologue à (4.2.6) pour P, soit (4.2.17), pour des états propres u_p de P, on obtient le même résultat pour l'opérateur P. À vrai dire (4.3.2) montre uniquement que le vecteur $U(a)\,|x\rangle$ correspond au *même état* que $|x - a\rangle$; ces deux vecteurs peuvent différer par une phase. Nous considérons ici le choix le plus simple, correspondant à (4.3.3), mais examinerons (voir exercice **4.17**) les conséquences d'un choix plus général.

Ce résultat est satisfaisant sur le plan de l'interprétation physique, puisqu'il signifie que tous les points de la droite sont des localisations possibles pour un quanton et que sa quantité de mouvement peut prendre n'importe quelle valeur (propre). Cependant, la nature continue des spectres de X et P empêche bien évidemment de les réaliser comme opérateurs hermitiques dans un espace de Hilbert de dimension finie, où ils n'auraient par hypothèse qu'un nombre fini de valeurs propres, soit un spectre fini (donc discret). Nous allons donc nécessairement devoir utiliser un espace de Hilbert de dimension infinie pour réaliser ces opérateurs.

B Les états propres de X

Le caractère continu du spectre de X entraîne l'existence d'une famille continue d'états propres $\{|x\rangle\}$. Il est clair que cette famille ne peut former une base de l'espace de Hilbert, au sens usuel, puisque une base, même si l'espace est de dimension infinie, est discrète, dénombrable. Rappelons que si $\{|\xi_n\rangle,\ n = 0, 1, \ldots\}$, est une telle base orthonormée,

$$\langle \xi_n | \xi_{n'} \rangle = \delta_{nn'} \,, \tag{4.3.4}$$

la relation de complétude

$$I = \sum_{n=0}^{\infty} |\xi_n\rangle\langle\xi_n| \tag{4.3.5}$$

permet de décomposer tout vecteur de l'espace de Hilbert sur la base en question suivant :

$$|v\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |\xi_n\rangle\langle\xi_n|v\rangle \,. \tag{4.3.6}$$

Dans le cas de la famille continue des vecteurs propres de X, nous devons généraliser ces idées. Il reste vrai tout d'abord, que deux états propres distincts sont orthogonaux. En effet de l'hermiticité de l'opérateur X, on tire

$$\begin{aligned} \langle x'|X|x\rangle &= x\langle x'|x\rangle \,, \\ &= x'\langle x'|x\rangle \,, \end{aligned} \tag{4.3.7}$$

suivant que l'opérateur agit sur le ket ou le bra. D'où

$$(x - x')\langle x'|x\rangle = 0 \,, \tag{4.3.8}$$

et donc

$$\langle x'|x\rangle = 0 \,, \text{ si } x \neq x' \,. \tag{4.3.9}$$

On est naturellement conduit à tenter de remplacer, dans la relation de complétude, la somme par une intégrale :

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, |x\rangle\langle x| \,. \tag{4.3.10}$$

Un vecteur quelconque s'écrira alors[3]

$$|v\rangle = \int \mathrm{d}x \, |x\rangle\langle x|v\rangle \,, \tag{4.3.11}$$

[3]Sauf mention explicite du contraire, toutes les intégrales s'étendent à la droite entière et nous n'indiquerons plus les bornes d'intégration.

et sera défini par une infinité de "composantes" $\langle x|v\rangle$. De la relation (4.3.11) on tire

$$\langle x'|v\rangle = \int \mathrm{d}x\, \langle x'|x\rangle\langle x|v\rangle\,. \tag{4.3.12}$$

La "fonction" $\langle x'|x\rangle$ présente donc cette particularité, quand on intègre son produit avec une fonction quelconque de x, $v(x) = \langle x|v\rangle$, de fournir la valeur de cette fonction au point x'. En particulier :

$$v(x') = \int \mathrm{d}x\, \langle x'|x\rangle\, v(x)\,. \tag{4.3.13}$$

On reconnaît en $\langle x'|x\rangle$ la *distribution de Dirac* (inventée à cette occasion),

$$\langle x'|x\rangle = \delta(x'-x)\,, \tag{4.3.14}$$

dont les propriétés sont :

$$\begin{aligned} \delta(x) &= \begin{cases} 0\,, & x\neq 0\,,\\ \infty\,, & x=0\,, \end{cases}\\ \int \mathrm{d}x\, \delta(x) &= 1\,. \end{aligned} \tag{4.3.15}$$

De même qu'il faut pour inclure δ élargir la notion habituelle de fonction, de même nous pouvons accepter la famille d'états $\{|x\rangle\}$ en élargissant la notion de base — et de vecteurs. Dans une telle *base continue* en particulier, les vecteurs sont bien orthogonaux, d'après (4.3.9), mais non normés, ni même normalisables, puisque

$$\langle x|x\rangle = \delta(0) = \infty\,. \tag{4.3.16}$$

À proprement parler donc, ce ne sont *pas* des vecteurs de l'espace de Hilbert — mais il n'empêche que tout vecteur de l'espace de Hilbert peut s'écrire comme combinaison linéaire des $\{|x\rangle\}$ (voir (4.3.11)), ce qui montre bien l'importance physique de ces états localisés. (On rencontre la même situation lorsque, par transformation de Fourier, on développe une fonction de carré sommable sur la base des fonctions harmoniques $\{e^{ikx}\}$ qui, elles, ne sont pas de carré sommable.)

Mathématiquement, la distribution de Dirac, aussi bien que les "vecteurs généralisés" $|x\rangle$ peuvent s'obtenir comme limites d'entités mathématiques plus usuelles. Ainsi, l'on peut par exemple écrire $\delta(x) = \lim_{\alpha\to\infty} f_\alpha(x)$ avec $f_\alpha(x) = (\alpha/\pi)^{1/2}\, e^{-\alpha x^2}$; les fonctions f_α sont des gaussiennes normalisées de plus en plus concentrées et pointues à mesure que $\alpha \to \infty$ (figure **4.2**, exercice **4.8**). Rappelons aussi la très utile représentation

$$\delta(x) = \tfrac{1}{2\pi}\int \mathrm{d}p\, e^{ipx}\,. \tag{4.3.17}$$

C Les fonctions d'onde

Dans la "base généralisée" $\{|x\rangle\}$ un vecteur d'état quelconque est caractérisé par l'ensemble de ses composantes généralisées, d'après la décomposition (4.3.11). On préfèrera ici noter $|\varphi\rangle$ le vecteur d'état, de façon à insister sur le caractère fonctionnel de l'amplitude de localisation spatiale :

$$\varphi(x) \coloneqq \langle x|\varphi\rangle\,. \tag{4.3.18}$$

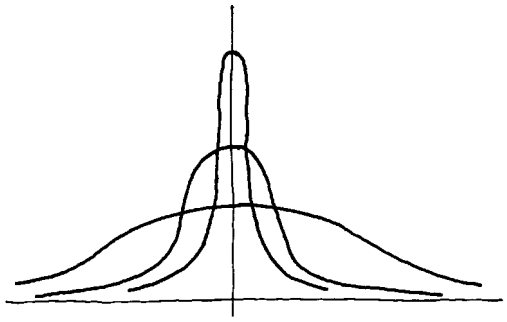


FIG. 4.2 – **De Gauss à Dirac**
La fonction gaussienne normée à l'unité $f_\alpha(x) = \pi^{-1/2}\,\alpha^{1/2}\,e^{-\alpha x^2}$ lorsque α croît montre un pic de plus en plus étroit et élevé : sa largeur (quelle qu'en soit la définition) varie comme $\alpha^{-1/2}$ et sa hauteur comme $\alpha^{1/2}$. À la limite où $\alpha \to \infty$, elle définit la distribution de Dirac.

C'est bien là ce que nous avons appelé la *fonction d'onde* de l'état (*Rudiments*, chapitre 5, section 2).

Du développement (4.3.11) on tire immédiatement

$$\langle\varphi'|\varphi\rangle = \int \mathrm{d}x\,\langle\varphi'|x\rangle\langle x|\varphi\rangle\,, \tag{4.3.19}$$

soit

$$\langle\varphi'|\varphi\rangle = \int \mathrm{d}x\,\overline{\varphi'(x)}\,\varphi(x)\,, \tag{4.3.20}$$

et, en particulier, pour un vecteur d'état normé :

$$\langle\varphi|\varphi\rangle = \int \mathrm{d}x\,|\varphi(x)|^2 = 1\,. \tag{4.3.21}$$

Les fonctions d'onde sont donc des fonctions de carré sommable normalisées. Notons au passage qu'une fonction, pour être de carré sommable, doit tendre vers zéro à l'infini en *un certain sens*, à savoir presque partout (voir à ce propos l'exercice **4.9**). L'ensemble des fonctions de carré sommable forme un espace de Hilbert où le produit scalaire est donné par (4.3.20). Du point de vue physique, la nature continue de la base généralisée $\{|x\rangle\}$ empêche que $\varphi(x) = \langle x|\varphi\rangle$ soit interprétée comme une simple amplitude de probabilité. En fait, on sait que $|\langle x|\varphi\rangle|^2$ est la *densité* de probabilité de localisation en x. On conçoit alors pourquoi les "états de localisation" $|x\rangle$ eux-mêmes n'appartiennent pas à l'espace de Hilbert des états à proprement parler : ils représentent des états localisés en un point, ayant une densité de probabilité nulle partout sauf en ce point où elle est infinie (c'est une distribution de Dirac). Ces états localisés peuvent être approchés par des fonctions d'onde de plus en plus concentrées autour de ce point (par exemple, la gaussienne $(\alpha/\pi)^{1/4}\,e^{-\alpha x^2/2}$ quand $\alpha \to \infty$ décrit un état propre localisé en $x = 0$).

On peut donc concrétiser l'espace de Hilbert des états en se donnant un état $|\varphi\rangle$ par l'ensemble des amplitudes $\langle x|\varphi\rangle$, ses "composantes" dans la "base" $\{|x\rangle\}$. L'état est alors représenté par sa fonction d'onde $\varphi(x) = \langle x|\varphi\rangle$, et l'espace de

Hilbert abstrait $\mathcal{H}$ est concrétisé comme espace des fonctions de carré sommable de la variable de position x. Nous noterons $\mathcal{H}_x$ cette "réalisation en x" de $\mathcal{H}$. L'espace des états ainsi obtenu est de dimension infinie ; il est d'ailleurs facile de voir a priori que la relation de commutation canonique ne peut pas être réalisée dans un espace de Hilbert de dimension finie (exercice **1.35**).

Les mêmes considérations peuvent être développées à partir des états propres de l'opérateur P ; ils forment une base généralisée $\{|p\rangle\}$ qui fournit une décomposition de l'identité,

$$I = \int \mathrm{d}p\, |p\rangle\langle p| \,, \tag{4.3.22}$$

à partir de laquelle on peut écrire un vecteur d'état quelconque $|\varphi\rangle$ sous la forme

$$|\varphi\rangle = \int \mathrm{d}p\, |p\rangle\langle p|\varphi\rangle \,. \tag{4.3.23}$$

L'état $|\varphi\rangle$ est alors représenté par ses "composantes" dans la "base" $\{|p\rangle\}$, c'est-à-dire par la "fonction d'onde en quantité de mouvement"

$$\widehat{\varphi}(p) \coloneqq \langle p|\varphi\rangle \,. \tag{4.3.24}$$

Ces fonctions, de carré sommable, définissent un espace de Hilbert où le produit scalaire, de façon tout à fait analogue à (4.3.20), est donné par

$$\langle \varphi'|\varphi\rangle = \int \mathrm{d}p\, \overline{\widehat{\varphi}'(p)}\, \widehat{\varphi}(p) \,. \tag{4.3.25}$$

On obtient ainsi la "réalisation en p" de $\mathcal{H}$, que nous noterons $\mathcal{H}_p$. Physiquement, $|\widehat{\varphi}(p)|^2$ fournit la densité de probabilité en quantité de mouvement. Nous verrons, après avoir généralisé le formalisme à trois dimensions, comment cette densité de probabilité en quantité de mouvement, pour des électrons atomiques par exemple, est directement accessible à l'expérience (section 5D ci-dessous).

D Réalisations de X et P

Pour chacune des réalisations, dans $\mathcal{H}_x$ et $\mathcal{H}_p$, les opérateurs X et P prennent une forme assez simple. Considérons tout d'abord la réalisation "x". Pour y préciser la forme de l'opérateur X, il suffit d'établir son action sur les fonctions d'onde, c'est-à-dire relier la fonction d'onde du vecteur $X\,|\varphi\rangle$ à celle du vecteur $|\varphi\rangle$. Autrement dit, il nous faut calculer l'amplitude $\langle x|X|\varphi\rangle$ en termes de l'amplitude $\langle x|\varphi\rangle$. Or, en vertu de l'hermiticité de X et du fait que $|x\rangle$ est état propre de X, il vient simplement, en faisant agir l'opérateur X sur le bra $\langle x|$:

$$\langle x|X|\varphi\rangle = x\langle x|\varphi\rangle \,, \tag{4.3.26}$$

que nous écrirons encore

$$X\varphi(x) = x\,\varphi(x) \,. \tag{4.3.27}$$

(Le premier membre est à comprendre comme la valeur au point x de la fonction $X\varphi$ — on pourrait le noter plus explicitement $(X\varphi)(x)$.) L'action de l'opérateur X sur les fonctions d'onde en x est tout simplement la multiplication par la variable x. On peut écrire plus brièvement

$$\mathcal{H}_x : X = x\times \ . \tag{4.3.28}$$

Établissons maintenant la forme dans $\mathcal{H}_x$ de l'opérateur P. Partons pour cela de l'action connue (4.3.3) de l'opérateur de translation sur les états propres de X, et calculons le produit scalaire $\langle x|U(a)\,|\varphi\rangle$ où, suivant la convention, l'opérateur agit à droite :

$$\begin{aligned}\langle x|\,U(a)\,|\varphi\rangle &= \overline{\langle\varphi|\,U^\dagger(a)\,|x\rangle} \\ &= \overline{\langle\varphi|\,U^{-1}(a)\,|x\rangle} = \overline{\langle\varphi|\,U(-a)\,|x\rangle} = \overline{\langle\varphi|x+a\rangle} \\ &= \langle x+a|\varphi\rangle\,. \end{aligned} \tag{4.3.29}$$

En terme de fonctions d'onde, cette relation s'écrit :

$$U(a)\,\varphi(x) = \varphi(x+a)\,. \tag{4.3.30}$$

Introduisant maintenant le générateur P et développant les deux membres en série entière de a, on obtient

$$\big(I + iaP + \mathcal{O}(a^2)\big)\varphi(x) = \varphi(x) + a\,\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x} + \mathcal{O}(a^2)\,. \tag{4.3.31}$$

Identifier les termes au premier ordre suffit pour voir que

$$P\varphi(x) = -i\,\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}\,. \tag{4.3.32}$$

Ainsi, l'opérateur P dans la réalisation "x" agit par simple dérivation — au coefficient $-i$ près :

$$\mathcal{H}_x : P = -i\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\,. \tag{4.3.33}$$

Il est aisé de vérifier directement que les opérateurs X et P dans la réalisation "x" satisfont la relation de commutation canonique (4.2.13) :

$$\begin{aligned}[X,P]\varphi = (XP-PX)\varphi &= X(P\varphi) - P(X\varphi) \\ &= x\,\big(-i\,\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}\big) + i\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(x\varphi) = -ix\,\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x} + ix\,\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x} + i\varphi \\ &= i\varphi\,. \end{aligned} \tag{4.3.34}$$

On vérifie directement aussi que les réalisations (4.3.28) et (4.3.33) de X et P sont bien hermitiques dans $\mathcal{H}_x$ (grâce à la présence a priori paradoxale du facteur i dans l'expression de P — voir exercice **4.10**).

Il est aisé maintenant, en suivant la même démarche, d'établir la forme des opérateurs X et P dans la réalisation "p". Leurs rôles sont inversés, X agissant par dérivation et P par multiplication :

$$\mathcal{H}_p : P = p\times\,, \tag{4.3.35}$$

et

$$\mathcal{H}_p : X = i\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p}\,. \tag{4.3.36}$$

On voit clairement sur les expressions de X et P, par exemple dans $\mathcal{H}_x$ (4.3.28) et (4.3.33), les problèmes que pose une définition mathématique rigoureuse de ces opérateurs. Il faut en effet que les fonctions résultant de leur action sur une fonction $\varphi(x)$, respectivement $x\,\varphi(x)$ et $-i\,\mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}x$, appartiennent encore

à $\mathcal{H}_x$, c'est-à-dire soient de carré sommable. À proprement parler, X et P ne peuvent s'appliquer à tout vecteur de $\mathcal{H}$ et possèdent chacun un "domaine" strictement inclus dans $\mathcal{H}$. Heureusement ces domaines sont *denses* dans $\mathcal{H}$, ce qui permet le plus souvent de "faire comme si" il n'y avait pas de difficultés.[4]

E La transformation de Fourier

Reste à établir le lien entre les deux réalisations "x" et "p". Pour cela, il suffit d'exprimer la fonction d'onde en p d'un état $|\varphi\rangle$, $\widehat{\varphi}(p) = \langle p|\varphi\rangle$, en termes de sa fonction d'onde en x, $\varphi(x) = \langle x|\varphi\rangle$. À partir de la relation générale (4.3.11), il vient

$$\langle p|\varphi\rangle = \int \mathrm{d}x \, \langle p|x\rangle\langle x|\varphi\rangle \, . \tag{4.3.37}$$

Il nous faut connaître les amplitudes $\langle p|x\rangle$. Calculons l'amplitude $\langle p|X|x\rangle$ de deux façons différentes. D'une part, en réalisation "p", on a

$$\langle p|X|x\rangle = i\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p}\langle p|x\rangle \, . \tag{4.3.38}$$

D'autre part, en utilisant la réalisation "x" :

$$\begin{aligned} \langle p|X|x\rangle &= \overline{\langle x|X|p\rangle} = \overline{x\langle x|p\rangle} \\ &= x\langle p|x\rangle \, . \end{aligned} \tag{4.3.39}$$

Soit encore :

$$i\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p}\langle p|x\rangle = x\langle p|x\rangle \, . \tag{4.3.40}$$

Cette équation différentielle s'intègre immédiatement pour fournir

$$\langle p|x\rangle = A\, e^{-ipx} \, . \tag{4.3.41}$$

Par conjugaison, on en déduit les amplitudes

$$\langle x|p\rangle = \overline{A}\, e^{ipx} \, . \tag{4.3.42}$$

La constante A est dictée par la condition de normalisation étendue (4.3.14) que l'on peut écrire

$$\begin{aligned} \delta(x'-x) &= \langle x'|x\rangle \\ &= \int dp \, \langle x'|p\rangle\langle p|x\rangle = |A|^2 \int dp \, e^{-ip(x'-x)} \\ &= |A|^2 \, 2\pi \, \delta(x'-x) \, , \end{aligned} \tag{4.3.43}$$

où l'on a utilisé la formule (4.3.17). La phase de A étant arbitraire, on choisit cette constante réelle :

$$A = \tfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \, . \tag{4.3.44}$$

[4] Ces questions sont discutées dans l'article pédagogique de G. Bonneau, J. Faraut & G. Valent, "Self-adjoint extensions of operators and the teaching of quantum mechanics", *Am. J. Phys.* **69** (2001), 322. Voir aussi exercice **5.10**.

Résumons nos résultats :

$$\begin{cases} \langle p|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{-ipx}\,, \\ \langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{ipx}\,. \end{cases} \tag{4.3.45}$$

La signification physique de ces expressions est claire et déjà connue (*Rudiments*, chapitre 5) : les états propres de P, par exemple, sont caractérisés par leur délocalisation et leur harmonicité spatiale, propriétés que traduit directement la forme "ondulatoire" de leurs amplitudes spatiales (deuxième équation (4.3.45)).

Observons aussi que *toutes* les amplitudes $\langle p|x\rangle$ ont même module (indépendant de p et de x) :

$$\big|\langle p|x\rangle\big| = \tfrac{1}{\sqrt{2\pi}} = \text{Cte}\,. \tag{4.3.46}$$

Il n'existe donc aucun état propre de P qui soit plus ou moins "proche" qu'un autre de tel ou tel état propre de X : les deux ensembles d'états propres $\{|x\rangle\}$ et $\{|p\rangle\}$ sont collectivement aussi distincts l'un de l'autre que possible. C'est là une autre façon de comprendre pourquoi X et P suffisent à exprimer tous les opérateurs de $\mathcal{H}$.

Revenant à la relation entre $\mathcal{H}_x$ et $\mathcal{H}_p$, on peut maintenant écrire (4.3.37) sous la forme

$$\widehat{\varphi}(p) = \tfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \mathrm{d}x\, e^{-ipx} \varphi(x)\,. \tag{4.3.47}$$

C'est donc la *transformation de Fourier* $\mathcal{F}$ qui relie la fonction d'onde en x à celle en p. Nous écrirons simplement (4.3.47) sous la forme

$$\widehat{\varphi} = \mathcal{F}\varphi\,. \tag{4.3.48}$$

Réciproquement, on passe de $\widehat{\varphi}$ à φ par la transformation de Fourier inverse

$$\varphi(x) = \tfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \mathrm{d}x\, e^{ipx} \varphi(p) \tag{4.3.49}$$

ou, plus brièvement,

$$\varphi = \mathcal{F}^{-1}\, \widehat{\varphi}\,. \tag{4.3.50}$$

Ce dernier résultat découle directement de la constatation que la relation de commutation canonique (4.2.13) est inchangée si on échange X et P en changeant *simultanément* i en $-i$.

La dualité des deux réalisations "x" et "p", liées par la transformation de Fourier, permet une grande souplesse de calculs. Donnons-en un exemple. On a souvent à calculer la valeur moyenne de l'opérateur P dans un certain état φ, soit que l'on cherche à évaluer la dispersion quadratique $\Delta_\varphi P = \big(\langle P^2\rangle_\varphi - \langle P\rangle_\varphi^2\big)^{1/2}$, soit que l'on s'intéresse à l'énergie cinétique d'un quanton qui est donnée, comme en mécanique classique, par $P^2/2m$. Les deux réalisations (4.3.33) et (4.3.35) de P permettent d'exprimer la valeur moyenne $\langle P^2\rangle_\varphi$, soit à partir de la fonction d'onde en quantité de mouvement $\widehat{\varphi}$,

$$\begin{aligned} \langle P^2\rangle_\varphi &= \int \mathrm{d}p\, \overline{\widehat{\varphi}(p)}\, P^2 \widehat{\varphi}(p) \\ &= \int \mathrm{d}p\, p^2 \left|\widehat{\varphi}(p)\right|^2, \end{aligned} \tag{4.3.51}$$

soit à partir de la fonction d'onde en position $\varphi(x)$. Dans ce dernier cas, l'hermiticité de P, qui permet les trois écritures

$$\begin{aligned} \langle P^2 \rangle_\varphi &= (\varphi, P^2\varphi) \,, \\ &= (P\varphi, P\varphi) \,, \\ &= (P^2\varphi, \varphi) \,, \end{aligned} \tag{4.3.52}$$

amène aux trois expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \langle P^2 \rangle_\varphi &= -\int \mathrm{d}x\, \overline{\varphi(x)}\, \frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2} \,, \\ &= \int \mathrm{d}x \left| \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x} \right|^2 \,, \\ &= -\int \mathrm{d}x\, \overline{\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2}}\, \varphi(x) \,. \end{aligned} \tag{4.3.53}$$

La seconde est souvent la plus commode ; elle met en lumière la positivité de l'opérateur P^2.

Les réalisations "x" et "p" permettent de rendre plus concrètes certaines considérations générales sur les états d'un quanton, en particulier, leurs transformations par réflexion d'espace ou renversement du temps (exercices **4.11** et **4.12**).

Mentionnons encore un problème directement lié à l'incompatibilité de X et P, et que la transformation de Fourier permet d'étudier. L'existence des densités de probabilité en position $\rho(x) = |\varphi(x)|^2$ et en quantité de mouvement $\sigma(p) = |\widehat{\varphi}(p)|^2$, amène à se demander s'il n'existerait pas une répartition de probabilité *conjointe* $\mu(x,p)$ pour les deux grandeurs, qui redonnerait $\rho(x)$ et $\sigma(p)$ comme densités marginales. Or une telle fonction conférerait à la théorie quantique un statut identique à celui d'une théorie probabiliste classique et en particulier, ne laisserait de place à l'incompatibilité des deux grandeurs concernées qu'au prix de contraintes supplémentaires. Il est donc exclu de trouver une répartition conjointe qui ait *toutes* les propriétés d'une densité classique. Néanmoins, il existe des "quasi-densités conjointes" dont l'intérêt conceptuel est grand et l'utilité réelle pour étudier certains problèmes de statistique quantique. L'exercice **4.13** précise ces idées.

Nous résumons l'essentiel des résultats précédents dans le tableau **4.1**.

F Généralisation

Il est assez évident que les deux réalisations "x" et "p" que nous avons étudiées ne sont que deux cas particuliers de réalisations du couple d'opérateurs conjugués X et P. En effet, supposons que nous connaissions une telle réalisation, soit X_1 et P_1, satisfaisant la relation de commutation canonique (4.2.13). Soit U un opérateur unitaire quelconque. Il est alors facile de vérifier que les deux opérateurs X_2 et P_2 définis par

$$\begin{cases} X_2 = U^{-1}\, X_1\, U \,, \\ P_2 = U^{-1}\, P_1\, U \,, \end{cases} \tag{4.3.54}$$

sont hermitiques et obéissent à la relation de commutation canonique (4.2.13) (exercice **4.14**). Ils fournissent donc une autre réalisation tout aussi satisfaisante.

Relation de Commutation Canonique

$$[X, P] = iI \,.$$

Réalisation "x"

– L'espace de Hilbert $\mathcal{H}_x$ est l'espace des fonctions de carré sommable en x, où le produit scalaire est donné par

$$\langle \varphi' | \varphi \rangle = \int \mathrm{d}x \, \overline{\varphi'(x)} \, \varphi(x) \,.$$

– Les fonctions d'onde sont normées,

$$1 = \int \mathrm{d}x \, |\varphi(x)|^2 \,,$$

et le carré de leur module $|\varphi(x)|^2$ donne la densité de probabilité en position.

– Les opérateurs X et P prennent la forme

$$\begin{cases} X = x \times \,, \\ P = -i \, \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \,. \end{cases}$$

Réalisation "p"

– L'espace de Hilbert $\mathcal{H}_p$ est l'espace des fonctions de carré sommable en p, où le produit scalaire est donné par

$$\langle \varphi' | \varphi \rangle = \int \mathrm{d}p \, \overline{\widehat{\varphi}'(p)} \, \widehat{\varphi}(p) \,.$$

– Les fonctions d'onde en p sont normées,

$$1 = \int \mathrm{d}p \, |\widehat{\varphi}(p)|^2 \,,$$

et le carré de leur module $|\widehat{\varphi}(p)|^2$ donne la densité de probabilité en quantité de mouvement.

– Les opérateurs X et P prennent la forme

$$\begin{cases} X = i \, \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p} \,, \\ P = p \, \times \,. \end{cases}$$

Transformation de Fourier

$$\langle x | p \rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \, e^{ipx} \,.$$

Les fonctions d'onde en x et p sont reliées par les transformations de Fourier :

$$\mathcal{F} \;:\; \widehat{\varphi}(p) = \tfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \mathrm{d}x \, e^{-ipx} \, \varphi(x) \,,$$

$$\mathcal{F}^{-1} \;:\; \varphi(x) = \tfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \mathrm{d}p \, e^{ipx} \, \widehat{\varphi}(p) \,.$$

TAB. 4.1 – Réalisations "x" et "p"

Les deux réalisations "x" et "p" de ce point de vue n'ont que le privilège de la simplicité ; elles sont en outre reliées par une transformation unitaire du type (4.3.54) remarquable, la transformation de Fourier $U = \mathcal{F}$.

L'intérêt de l'énoncé précédent vient en fait de la validité de sa réciproque. On peut démontrer — nous ne le ferons pas ! — que *toutes les réalisations de la relation de commutation canonique* (4.2.13) *sont unitairement équivalentes*. C'est dire qu'elles se déduisent toutes de l'une quelconque d'entre elles par une relation du type (4.3.54) où U est un opérateur unitaire adéquat (exercices **4.15** et **4.16**).

Outre les réalisations standard "x" et "p", on peut aisément exhiber d'autres réalisations assez simples (exercice **4.17**).

G La canonicité de X et P

À titre d'application du formalisme établi ci-dessus, montrons, sans aucune prétention à la rigueur, que "tout" opérateur dans l'espace de Hilbert $\mathcal{H}$ défini par l'ensemble irréductible des opérateurs X et P peut s'exprimer en termes de ces deux opérateurs. Soit un certain opérateur A. Considérons son action sur un vecteur quelconque $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}$, et plaçons-nous dans la réalisation "x". On écrit alors

$$\langle x|A|\varphi\rangle = \int \mathrm{d}x' \, \langle x|A|x'\rangle\langle x'|\varphi\rangle \, . \tag{4.3.55}$$

Notons simplement

$$a(x, x') = \langle x|A|x'\rangle \tag{4.3.56}$$

les éléments de matrice de l'opérateur A dans la base des états de localisation $\{|x\rangle\}$. L'action de A peut alors se réécrire en termes de fonctions d'onde, sous forme intégrale :

$$A\,\varphi(x) = \int \mathrm{d}x' \, a(x, x') \, \varphi(x') \tag{4.3.57}$$

(a est appelé "noyau" de l'opérateur intégral). Transformons cette expression en posant $x' = x + y$:

$$A\,\varphi(x) = \int \mathrm{d}y \, a(x, x + y) \, \varphi(x + y) \, , \tag{4.3.58}$$

et développons $\varphi(x + y)$ en série entière de y, suivant la formule de Taylor :

$$\varphi(x + y) = \sum_n \tfrac{1}{n!} \, y^n \, \varphi^{(n)}(x) \, . \tag{4.3.59}$$

Reportant cette expression dans (4.3.58), il vient

$$A\,\varphi(x) = \sum_n \tfrac{1}{n!} \int \mathrm{d}y \, a(x, x + y) \, y^n \, \varphi^{(n)}(x) \, , \tag{4.3.60}$$

où nous avons allègrement interverti sommation et intégration, et supposé la convergence des sommes et intégrales. Posant alors

$$f_n(x) = \int \mathrm{d}y \, a(x, x + y) \, y^n \, , \tag{4.3.61}$$

et nous rappelant que la dérivation en x est liée à l'opérateur P par (4.3.33), on peut finalement écrire

$$A = \sum_n \tfrac{1}{n!}\, f_n(X)\,(iP)^n\,, \tag{4.3.62}$$

exprimant ainsi A à l'aide de X et P ; on aurait pu aussi bien partir de la réalisation "p" et obtenir A sous forme de série entière en X avec des coefficients fonctions de P.

Il est instructif de considérer certains exemples particuliers (exercice **4.18**).

4 Conjugaison et inégalités de Heisenberg

A Propriétés de conjugaison en x et p

La conjugaison des grandeurs de position X et de quantité de mouvement P, condensée dans la relation de commutation canonique (4.2.13), s'exprime de nombreuses manières.

a) Intégrabilité et dérivabilité

Une première remarque repose sur l'observation que la transformation de Fourier $\mathcal{F}$ transforme la multiplication par la variable (x dans $\mathcal{H}_x$ par exemple) en dérivation par rapport à la variable conjuguée (p dans $\mathcal{H}_p$). Ainsi, en notant comme d'habitude

$$\mathcal{F}\varphi = \widehat{\varphi}\,, \qquad \text{avec } \varphi \in \mathcal{H}_x \text{ et } \widehat{\varphi} \in \mathcal{H}_p, \tag{4.4.1}$$

on a

$$\mathcal{F}(x\varphi) = i\,\frac{\mathrm{d}\widehat{\varphi}}{\mathrm{d}p} \tag{4.4.2}$$

(voir (4.3.36)) et, plus généralement :

$$\mathcal{F}(x^n\varphi) = i^n\,\frac{\mathrm{d}^n\widehat{\varphi}}{\mathrm{d}p^n} \tag{4.4.3}$$

Cette égalité n'a de sens, bien entendu que si la fonction $x^n\varphi$ admet une transformée de Fourier, ce qui exige qu'elle ait des propriétés globales (d'intégrabilité) convenables. Si tel est le cas, l'existence de sa transformée équivaut à l'affirmation que $\widehat{\varphi}$ est dérivable à l'ordre n. Les rôles de x et p peuvent évidemment être inversés, et $\mathcal{F}$ remplacée par $\mathcal{F}^{-1}$. On voit apparaître ainsi une profonde dualité entre les propriétés globales (intégrabilité) de la fonction d'onde en x et les propriétés locales (dérivabilité) de la fonction d'onde en p — et réciproquement (exercice **4.19**).

b) Dilatations

Un second aspect de la conjugaison des grandeurs X et P tient à la corrélation inverse des échelles de variation caractéristiques des fonctions d'onde en x et p. C'est ce que montrent les inégalités de Heisenberg et d'autres ("à la" Heisenberg) que nous établirons dans les sections suivantes. Mais, déjà, présentons un argument simple. Considérons l'effet d'un changement de l'échelle des longueurs sur la fonction d'onde, une "dilatation". Supposons l'unité réduite d'un facteur

$\lambda > 0$ et donc la mesure de l'abscisse multipliée par le même facteur : $x \to \lambda x$. Sous une telle transformation, la fonction d'onde, pour rester normée à l'unité, doit être multipliée par un facteur $\sqrt{\lambda}$ (exercice 5.12 de *Rudiments*). Nous définissons ainsi la fonction d'onde dilatée

$$\varphi_\lambda(x) = \sqrt{\lambda}\,\varphi(\lambda x)\,. \tag{4.4.4}$$

(On vérifie aisément le caractère unitaire de la transformation $\varphi \to \varphi_\lambda$.) Il est élémentaire maintenant de calculer la transformée de Fourier de φ_λ et de montrer que

$$\widehat{\varphi}_\lambda(p) = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}\,\widehat{\varphi}\Big(\frac{p}{\lambda}\Big)\,. \tag{4.4.5}$$

En d'autres termes, la fonction d'onde en p est dilatée dans le rapport inverse de la fonction d'onde en x. Ainsi, plus la fonction d'onde en x est "étalée", plus la fonction d'onde en p est "concentrée". L'exercice **4.16** détaille et élabore ces considérations sur les dilatations.

B L'inégalité de Heisenberg

Considérons pour un quanton de fonction d'onde φ les densités de probabilité en x, $\rho(x) = |\varphi(x)|^2$ et en p, $\sigma(p) = |\widehat{\varphi}(p)|^2$. Elles permettent de calculer les dispersions quadratiques

$$\begin{cases} \Delta X = \big(\langle X^2\rangle - \langle X\rangle^2\big)^{1/2}\,, \\ \Delta P = \big(\langle P^2\rangle - \langle P\rangle^2\big)^{1/2}\,, \end{cases} \tag{4.4.6}$$

qui décrivent, de façon simple et habituelle, le plus ou moins grand étalement des répartitions de X et P autour de leurs valeurs moyennes $\langle X\rangle$ et $\langle P\rangle$. La relation de commutation canonique (4.2.13) entraîne alors, suivant la formule générale (1.7.14), l'inégalité de Heisenberg élémentaire

$$\Delta X\,\Delta P \geq \tfrac{1}{2}\,. \tag{4.4.7}$$

C'est là l'expression la plus connue de l'incompatibilité des grandeurs X et P en théorie quantique : cette inégalité montre en effet l'impossibilité d'un état qui soit à la fois état propre de la position ($\Delta X = 0$) et de la quantité de mouvement ($\Delta P = 0$). Plus généralement, l'inégalité (4.4.7) montre que plus la répartition de probabilité en x est étroite (ΔX petit), plus la distribution en p doit être large (ΔP grand). On sait (*Rudiments*, chapitre 3) le rôle crucial que joue l'inégalité de Heisenberg dans l'approche heuristique de la théorie quantique.

Il est intéressant de savoir si l'inégalité de Heisenberg (4.4.7) peut être saturée et, dans ce cas, par quel type d'état. Remontant à la démonstration générale (chapitre 1, section 7), on voit aisément qu'un état $|\varphi\rangle$ conduit à la saturation de l'inégalité (4.4.7) s'il satisfait la condition

$$(P_0 - i\alpha X_0)\,|\varphi\rangle = 0\,, \tag{4.4.8}$$

où

$$\begin{cases} P_0 = P - \langle P\rangle\, I\,, \\ X_0 = X - \langle X\rangle\, I\,, \end{cases} \tag{4.4.9}$$

sont les opérateurs position et quantité de mouvement "centrés" sur les valeurs moyennes $\langle P\rangle$ et $\langle X\rangle$ dans l'état $|\varphi\rangle$. Supposons provisoirement nulles ces deux valeurs moyennes. On a alors la condition

$$(P - i\alpha X)\,|\varphi\rangle = 0\,. \tag{4.4.10}$$

La fonction d'onde de l'état $|\varphi\rangle$, $\varphi(x) = \langle x|\varphi\rangle$, se calcule aisément en exprimant (4.4.10) dans la réalisation "x", où elle devient

$$\Big(-i\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} - i\alpha x\Big)\varphi(x) = 0\,. \tag{4.4.11}$$

Cette équation différentielle s'intègre immédiatement et possède pour solution la fonction

$$\varphi(x) = N\,e^{-\alpha x^2/2}\,. \tag{4.4.12}$$

En normalisant φ, on fixe le coefficient N :

$$\varphi(x) = \pi^{-1/4}\,\alpha^{1/4}\,e^{-\alpha x^2/2}\,. \tag{4.4.13}$$

Ce sont donc les fonctions d'onde gaussiennes qui conduisent à la saturation de l'inégalité de Heisenberg. On peut obtenir sans guère de calculs la fonction d'onde en quantité de mouvement $\widehat{\varphi}(p)$. Il suffit de remarquer que la condition (4.4.10) s'écrit encore :

$$(X + i\alpha^{-1}P)\,|\varphi\rangle = 0\,. \tag{4.4.14}$$

Sachant que le passage de la réalisation "x" à la réalisation "p" correspond à la substitution $X \to P$, $P \to -X$, on voit qu'il suffit de remplacer α par α^{-1} pour obtenir la solution de (4.4.10)–(4.4.14) dans $\mathcal{H}_p$ au lieu de $\mathcal{H}_x$. D'où :

$$\widehat{\varphi}(p) = \pi^{-1/4}\,\alpha^{-1/4}\,e^{-p^2/2\alpha}\,, \tag{4.4.15}$$

comme le calcul de la transformée de Fourier de (4.4.13) le confirme aisément. Une évaluation des dispersions quadratiques (4.4.12) et (4.4.15) pour l'état gaussien (exercice 5.13 de *Rudiments*) fournit les expressions

$$\begin{cases} \Delta X = \frac{1}{\sqrt{2}}\,\alpha^{-1/2}\,, \\ \Delta P = \frac{1}{\sqrt{2}}\,\alpha^{1/2}\,, \end{cases} \tag{4.4.16}$$

qui confirment bien la saturation de l'inégalité de Heisenberg.

Enfin, il est aisé de donner l'expression des fonctions d'onde gaussiennes qui saturent les inégalités de Heisenberg lorsque les valeurs moyennes $\langle X\rangle$ et $\langle P\rangle$ ne sont pas nulles. Posant

$$\begin{cases} \langle X\rangle = x_0\,, \\ \langle P\rangle = p_0\,, \end{cases} \tag{4.4.17}$$

la fonction d'onde saturante la plus générale s'écrit

$$\varphi(x) = \pi^{-1/4}\,\alpha^{1/4}\,e^{ip_0x}\,e^{-\alpha(x-x_0)^2/2}\,, \tag{4.4.18}$$

à quoi correspond la fonction d'onde en p :

$$\widehat{\varphi}(p) = \pi^{-1/4}\,\alpha^{-1/4}\,e^{-ix_0p}\,e^{-(p-p_0)^2/2\alpha}\,. \tag{4.4.19}$$

C Inégalités de Heisenberg locales

L'inégalité de Heisenberg standard (4.4.7) montre que plus la dispersion en quantité de mouvement ΔP est petite, plus la dispersion en position ΔX doit être grande et la fonction d'onde $\varphi(x)$ "étalée". Mais puisque cette fonction est normée, plus elle est étalée, plus elle doit être "petite". L'existence d'une borne supérieure pour la fonction d'onde en x liée à sa dispersion quadratique en p, que nous allons établir, ne doit donc pas nous surprendre. Partons de l'identité élémentaire, pour une fonction quelconque $f(x)$ (nulle à l'infini) :

$$2\,f(x) = \int_{-\infty}^{x} \mathrm{d}\xi\, f'(\xi) - \int_{x}^{\infty} \mathrm{d}\xi\, f'(\xi)\,, \tag{4.4.20}$$

d'où nous tirons l'inégalité

$$2\,\big|f(x)\big| \leq \int_{-\infty}^{x} \mathrm{d}\xi\,\big|f'(\xi)\big| + \int_{x}^{\infty} \mathrm{d}\xi\,\big|f'(\xi)\big| = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\xi\,\big|f'(\xi)\big|\,. \tag{4.4.21}$$

Appliquons cette inégalité à $f(x) = \big|\varphi(x)\big|^2$. Il vient

$$2\,\big|\varphi(x)\big|^2 \leq 2\int \mathrm{d}\xi\,\big|\varphi'(\xi)\,\varphi(\xi)\big| \tag{4.4.22}$$

qui, d'après l'inégalité de Schwarz (1.1.4) s'écrit encore

$$\big|\varphi(x)\big|^2 \leq \left(\int \mathrm{d}\xi\,\big|\varphi'(\xi)\big|^2\right)^{1/2} \left(\int \mathrm{d}\xi\,\big|\varphi(\xi)\big|^2\right)^{1/2}. \tag{4.4.23}$$

La deuxième intégrale n'est autre que la norme de φ, égale à l'unité, et la première donne la valeur moyenne de P^2 (deuxième équation (4.3.53)). On a donc

$$\big|\varphi(x)\big|^2 \leq \langle P^2\rangle^{1/2}\,. \tag{4.4.24}$$

Il est enfin très facile de faire apparaître $(\Delta P)^2$ en lieu et place de $\langle P^2\rangle$: il suffit de remplacer $\varphi(x)$ par $\exp(-i\langle P\rangle x)\,\varphi(x)$, ce qui transforme P en $P_0 = P - \langle P\rangle\, I$, et $\langle P^2\rangle$ en $\langle P_0^2\rangle = (\Delta P)^2$ sans modifier $|\varphi(x)|^2$ (exercice **4.21**). Nous aboutissons donc à l'élégante inégalité de Faris[5]

Titres des articles ?

$$\big|\varphi(x)\big|^2 \leq \Delta P\,, \tag{4.4.25}$$

qui montre bien comment la concentration de $\widehat{\varphi}(p)$ (diminution de ΔP) tend à "aplatir" la fonction d'onde et donc à l'"étaler". Naturellement, on a une inégalité symétrique :

$$\big|\widehat{\varphi}(p)\big|^2 \leq \Delta X\,. \tag{4.4.26}$$

L'inégalité de Faris et l'inégalité de Heisenberg standard (4.4.7) appartiennent toutes deux à une classe d'inégalités beaucoup plus larges, que nous appellerons "inégalités de Heisenberg locales"[6]. Considérons un opérateur $F(X)$, fonction de l'opérateur position X. Sa relation de commutation avec l'opérateur quantité de mouvement P est donnée par (exercice **4.3b**)

$$\big[F(X), P\big] = i\,F'(X)\,. \tag{4.4.27}$$

[5] W.G. Faris, "Inequalities and Uncertainty Principles", *J. Math. Phys.* **19** (1978), 461.
[6] J.-M. Lévy-Leblond, "Local Heisenberg Inequalities", *Phys. Lett.* **111** (1985), 353.

Appliquant à cette relation l'inégalité de Heisenberg générale (1.7.14), on obtient

$$\Delta F\,\Delta P \geq \tfrac{1}{2}\left|\langle F'\rangle\right|, \tag{4.4.28}$$

où

$$(\Delta F)^2 := \langle F^2\rangle - \langle F\rangle^2\,. \tag{4.4.29}$$

Cette inégalité est d'abord susceptible d'une interprétation analogue à l'inégalité temporelle générale (3.5.14). On peut en effet définir une longueur caractéristique de la grandeur F (dans l'état considéré !) par

$$l(F) := \frac{\Delta F}{\langle F'\rangle}\,, \tag{4.4.30}$$

rapport de la dispersion de F à son taux de variation spatial moyen — définition homologue de (3.5.13) pour le temps. On obtient alors une inégalité spatiale générale :

$$\Delta P\; l(F) \geq \tfrac{1}{2}\,. \tag{4.4.31}$$

Choisissant $F = X$, d'où $l(F) = \Delta X$, on retrouve bien entendu l'inégalité standard (4.4.7).

Mais certains choix spécifiques de la fonction F conduisent à d'autres inégalités particulièrement intéressantes. Prenons ainsi pour F la fonction de Heaviside :

$$F(\xi) = \Theta(x-\xi) = \begin{cases} 1\,, & \text{si } \xi < x,\\ 0\,, & \text{si } \xi > x. \end{cases} \tag{4.4.32}$$

Alors :

$$\begin{aligned}\langle F\rangle &= \int \mathrm{d}\xi\, F(\xi)\left|\varphi(\xi)\right|^2 = \int_{-\infty}^{x} \mathrm{d}\xi\left|\varphi(\xi)\right|^2\\ &= \mathcal{P}(<x)\,,\end{aligned} \tag{4.4.33}$$

où $\mathcal{P}(<x)$ est la probabilité de localisation du quanton sur la demi-droite $\xi < x$. Par ailleurs, on a évidemment

$$F^2 = F\,, \tag{4.4.34}$$

de sorte que

$$\begin{aligned}\big(\Delta F\big)^2 &= \langle F\rangle - \langle F\rangle^2 = \mathcal{P}(<x)\,\big(1-\mathcal{P}(<x)\big)\\ &= \mathcal{P}(<x)\,\mathcal{P}(>x)\,,\end{aligned} \tag{4.4.35}$$

où $\mathcal{P}(>x)$ est la probabilité de localisation sur la demi-droite $\xi > x$. Enfin :

$$F'(\xi) = -\delta(\xi - x)\,, \tag{4.4.36}$$

de sorte que

$$\begin{aligned}\langle F'\rangle &= -\int \mathrm{d}\xi\,\delta(\xi-x)\left|\varphi(\xi)\right|^2\\ &= -\left|\varphi(x)\right|^2.\end{aligned} \tag{4.4.37}$$

En définitive, l'inégalité (4.4.28) prend la forme

$$|\varphi(x)|^2 \leq 2\,\Delta P\,\big(\mathcal{P}(<x)\,\mathcal{P}(>x)\big)^{1/2}\,. \tag{4.4.38}$$

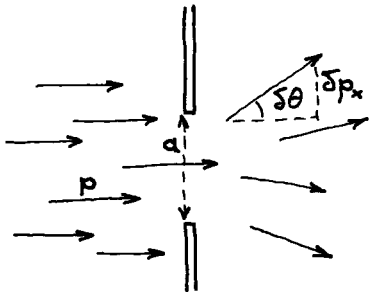


FIG. 4.3 – **Inégalités de Heisenberg et diffraction quantique**
Un faisceau parallèle de quantons de quantité de mouvement p, après collimation par une fente, est diffracté dans un angle $\delta\theta = \delta p_x/p$, la quantité de mouvement transverse δp_x étant corrélée à la largeur a de la fente par une inégalité de type Heisenberg : $a\,\delta p_x \gtrsim \hbar$.

Bien entendu, puisque

$$\mathcal{P}(<x)\,\mathcal{P}(>x) = \mathcal{P}(<x)\big(1-\mathcal{P}(<x)\big) \leq \tfrac{1}{4}\,, \tag{4.4.39}$$

on retrouve l'inégalité de Faris (4.4.25). Mais l'inégalité (4.4.38) est plus contraignante puisqu'elle indique que, si ΔP est fini, la fonction d'onde $\varphi(x)$ tend nécessairement vers zéro lorsque $x \to \pm\infty$ ($\mathcal{P}(<x) \to 0$ ou 1) — ce qui n'est pas le cas de toute fonction de carré sommable (voir exercice **4.9**) ; par ailleurs, l'inégalité de Faris (4.4.25) ne peut être saturée qu'au point x_0 d'équiprobabilité : $\mathcal{P}(<x_0) = \mathcal{P}(>x_0) = 1/2$ (voir aussi exercices **4.22** à **4.26**).

D Au-delà de Heisenberg

Les inégalités de Heisenberg, soit standard (4.4.7), soit locale (4.4.28), si elles expriment de façon simple et directe l'incompatibilité quantique entre position et quantité de mouvement, n'en constituent cependant pas la seule, ni surtout la plus précise, des formulations. Dans la mesure en effet où elles caractérisent les répartitions de probabilité en x et/ou en p par les dispersions quadratiques ΔX et/ou ΔP, ces inégalités perdent leur pertinence dès lors que ces dispersions cessent d'être définies. Or un tel cas est loin d'être exceptionnel et se produit dans des situations physiquement très simples. Considérons ainsi un faisceau de quantons, initialement de quantité de mouvement p bien définie, après collimation par une fente de largeur a (figure **4.3**). Cette collimation s'accompagne nécessairement d'une dispersion en quantité de mouvement transversale, aboutissant à la diffraction du faisceau. L'inégalité de Heisenberg heuristique

$$\delta x\,\delta p_x \gtrsim \hbar\,, \tag{4.4.40}$$

où δx et δp_x caractérisent *qualitativement* les dispersions transversales en x et p_x, permet d'évaluer cette dernière. En effet, puisque

$$\delta x \lesssim a\,, \tag{4.4.41}$$

on a nécessairement

$$\delta p_x \gtrsim \frac{\hbar}{a}\,, \tag{4.4.42}$$

d'où un angle de diffraction

$$\delta\theta \gtrsim \frac{\hbar}{pa}\,, \tag{4.4.43}$$

conformément à l'approximation ondulatoire ($\delta\theta \simeq \lambda/a \gtrsim \hbar/pa$) — et à l'expérience (voir *Rudiments*, exercice 3.8). Mais il est frappant de constater que cet argument ne peut être rigorisé à l'aide de l'inégalité de Heisenberg standard (4.4.7). En effet, à la fonction d'onde

$$\varphi(x) = \begin{cases} \text{Cte}\,, & \text{si } 0 < x < a, \\ 0\,, & \text{si } x < 0, \text{ ou } x > a, \end{cases} \tag{4.4.44}$$

qui décrit de façon naturelle la répartition spatiale transverse du quanton juste après collimation par la fente, correspondent des dispersions quadratiques

$$\Delta X = \tfrac{1}{2\sqrt{3}}\, a\,, \tag{4.4.45}$$

de l'ordre de grandeur attendu (4.4.41) mais, ce qui est bien désagréable,

$$\Delta P = \infty \tag{4.4.46}$$

(exercice **4.27**). L'inégalité de Heisenberg standard est donc trivialement satisfaite et ne reflète pas la situation : la dispersion quadratique ΔP (4.4.46) ne correspond pas à l'estimation qualitative (4.4.42). De tels cas sont évidemment nombreux : il suffit que, la fonction φ étant de carré sommable, sa dérivée φ' ne le soit pas. Ceci montre à l'évidence que la caractérisation des répartitions en x et p par les dispersions quadratiques ΔX et ΔP peut être beaucoup trop grossière. D'autres définitions, plus fines, de la "largeur" d'une répartition de probabilité sont possibles — et fécondes[7].

E Informations sur x et p

La théorie de l'information associe à toute variable aléatoire Z régie par une densité de probabilité $\mu(z)$, une "quantité d'information" I_Z définie par

$$I_Z = \int \mathrm{d}z\, \mu(z)\, \ln \mu(z)\,. \tag{4.4.47}$$

Dans le but d'obtenir une nouvelle caractérisation des répartitions en x et p, il est tentant d'appliquer cette idée à leurs densités de probabilité $\rho(x) = |\varphi(x)|^2$ et $\sigma(p) = |\widehat{\varphi}(p)|^2$. On définit donc les quantités d'information associées à la position, I_X, et à la quantité de mouvement, I_P, par

$$\begin{cases} I_X = \displaystyle\int \mathrm{d}x\, \rho(x)\, \ln \rho(x)\,, \\ I_P = \displaystyle\int \mathrm{d}p\, \sigma(p)\, \ln \sigma(p)\,. \end{cases} \tag{4.4.48}$$

[7] J.B.M. Uffink & J. Hilgevoord, "New Bounds for the Uncertainty Principle", *Phys. Lett.* **105A** (1984), 176 ; J. Hilgevoord & J.B.M. Uffink, "More Certainty about the Uncertainty Principle", *Eur. J. Phys.* **6** (1985), 165 ; J.F. Price, "Position versus Momentum", *Phys. Lett.* **105A** (1984), 343.

On note que ces quantités d'information sont définies même dans les cas où les dispersions quadratiques ne le sont pas, comme dans la situation décrite à la section précédente (exercice **4.27d**). Il est facile de se rendre compte que plus une densité de probabilité est étalée, moins la quantité d'information associée est grande. Ainsi sous l'effet d'une simple dilatation (changement d'échelle), I_X décroît — et concomitamment I_P croît, leur somme restant constante (exercice **4.28**). La conjugaison de X et P se traduit ici par une borne supérieure imposée à l'information totale sur les deux variables. On a en effet l'inégalité d'Everett[8]

$$I_X + I_P \leq -\ln(\pi e)\,, \tag{4.4.49}$$

que nous ne démontrerons pas ici. Contentons-nous d'indiquer que cette inégalité est directement liée à l'inégalité de Heisenberg standard (4.4.7). En effet, selon une inégalité classique en théorie de l'information :

$$I_X > -\ln \Delta X - \tfrac{1}{2}\ln(2\pi e)\,. \tag{4.4.50}$$

Il n'est pas difficile de voir que cette dernière inégalité et son homologue pour la quantité de mouvement, impliquent à partir de l'inégalité d'Everett (4.4.49), l'inégalité standard (4.4.7). Ces inégalités sont d'ailleurs également saturées par les fonctions d'onde gaussiennes (exercice **4.29**).

5 Généralisation à 3 dimensions

A Le groupe des translations et la quantité de mouvement

Dans l'espace à trois dimensions, une translation du système de référence est repérée par un vecteur de translation $\mathbf{a}$, de composantes cartésiennes (a_x, a_y, a_z). Ce paramétrage implique la loi de composition additive (vectoriellement)

$$T_{\mathbf{a}'} \circ T_{\mathbf{a}} = T_{\mathbf{a}'+\mathbf{a}}\,. \tag{4.5.1}$$

Le groupe des translations à trois dimensions ainsi défini est abélien (commutatif). En particulier, toute translation $T_{\mathbf{a}}$ peut être considérée comme composée des trois translations le long des axes $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$, $\hat{\mathbf{z}}$ correspondant respectivement aux trois composantes cartésiennes de $\mathbf{a}$:

$$T_{\mathbf{a}} = T_{a_x} \circ T_{a_y} \circ T_{a_z} \tag{4.5.2}$$

— où l'ordre des trois translations élémentaires est d'ailleurs quelconque. Les translations dans une direction donnée, et, en particulier, le long des axes $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$ ou $\hat{\mathbf{z}}$, forment un sous-groupe à un paramètre additif.

L'espace est homogène. Il en résulte qu'à toute translation $T_{\mathbf{a}}$, disons du repère pour éviter de mettre un observateur en cause, correspond un opérateur unitaire $U(\mathbf{a})$ qui représente l'action de la translation $T_{\mathbf{a}}$ dans l'espace des états $\mathcal{H}$ du système. L'ensemble de ces opérateurs forme une représentation unitaire du groupe :

$$U(\mathbf{a}')\,U(\mathbf{a}) = U(\mathbf{a}'+\mathbf{a})\,. \tag{4.5.3}$$

[8] H. Everett III, "The Theory of the Universal Wavefunction", *Thèse* (Princeton, 1957) dans *The Many Worlds Interpretation of Quantum Mechanics* B.S. De Witt et N. Graham eds, Princeton University Press, 1973. Voir aussi : I.I. Hirschman, "A Note on Entropy", *Am. J. Math.* **79** (1957), 152 ; W. Beckner, "Inequalities in Fourier Analysis", *Ann. Math.* **102** (1975), 159.

En particulier, suivant (4.5.2),

$$U(\mathbf{a}) = U(a_x)\,U(a_y)\,U(a_z)\,. \tag{4.5.4}$$

Puisque les translations suivant chacun des trois axes $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$ ou $\hat{\mathbf{z}}$, forment autant de sous-groupes additifs à un paramètre, il existe pour chacun de ces sous-groupes un générateur. En d'autres termes, il existe trois opérateurs hermitiques P_x, P_y et P_z, tels que

$$\begin{cases} U(a_x) = \exp(iP_x a_x)\,, \\ U(a_y) = \exp(iP_y a_y)\,, \\ U(a_z) = \exp(iP_z a_z)\,. \end{cases} \tag{4.5.5}$$

Les translations T_{a_x} et T_{a_y} (par exemple) commutant, il en va de même des opérateurs unitaires $U(a_x)$ et $U(a_z)$, et, par conséquent, des générateurs P_x et P_y — comme des autres paires P_y et P_z, P_z et P_x :

$$\begin{cases} [P_x, P_y] = 0\,, \\ [P_y, P_z] = 0\,, \\ [P_z, P_x] = 0\,. \end{cases} \tag{4.5.6}$$

Bien entendu, suivant la même démarche que dans la section 1, les opérateurs P_x, P_y, P_z sont à identifier aux composantes cartésiennes de la grandeur (vectorielle) quantité de mouvement $\mathbf{P}$. Les relations de commutation (4.5.6) montrent que les composantes de la quantité de mouvement sont des grandeurs compatibles, et qu'elles ont donc des états propres communs. Cette même propriété de commutativité permet d'écrire l'opérateur unitaire représentant la translation la plus générale, d'après (4.5.4) et (4.5.5) sous la forme

$$\begin{aligned} U(\mathbf{a}) &= \exp(iP_x a_x)\,\exp(iP_y a_y)\,\exp(iP_z a_z) \\ &= \exp i(P_x a_x + P_y a_y + P_z a_z)\,, \end{aligned} \tag{4.5.7}$$

soit, plus brièvement,

$$U(\mathbf{a}) = \exp(i\,\mathbf{P}\cdot\mathbf{a})\,. \tag{4.5.8}$$

B La position

Nous cherchons maintenant un opérateur position tridimensionnel, c'est-à-dire un opérateur vectoriel $\mathbf{R}$, ayant pour composantes cartésiennes trois opérateurs hermitiques (X, Y, Z). Nous commencerons par supposer qu'il est possible de localiser un quanton en un point (quelconque) de l'espace, c'est-à-dire qu'il existe des états qui soient simultanément états propres des trois opérateurs X, Y et Z. Ces trois grandeurs physiques sont donc compatibles, et les trois opérateurs correspondants commutent :

$$\begin{cases} [X, Y] = 0\,, \\ [Y, Z] = 0\,, \\ [Z, X] = 0\,. \end{cases} \tag{4.5.9}$$

Nous voulons étudier les relations de l'opérateur de position $\mathbf{R}$ avec la quantité de mouvement $\mathbf{P}$. Pour cela, et suivant une argumentation calquée sur celle

de la section 2A, nous sommes amenés à caractériser $\mathbf{R}$ par ses propriétés de transformation par rapport aux translations. La condition que $\mathbf{R}$ se translate "correctement", analogue tridimensionnel de (4.2.6), s'écrit tout naturellement

$$U^{-1}(\mathbf{a})\,\mathbf{R}\,U(\mathbf{a}) = \mathbf{R} - \mathbf{a}\,I\,. \tag{4.5.10}$$

Si l'on considère les translations T_{a_x}, T_{a_y}, T_{a_z}, cette relation implique, pour la composante X de la position $\mathbf{R}$:

$$\begin{cases} U^{-1}(a_x)\,X\,U(a_x) = X - a_x\,I\,, \\ U^{-1}(a_y)\,X\,U(a_y) = X\,, \\ U^{-1}(a_z)\,X\,U(a_z) = X\,. \end{cases} \tag{4.5.11}$$

Ces trois conditions utilisant les expressions (4.5.5) des opérateurs unitaires $U(a_x)$, $U(a_y)$, $U(a_z)$ en terme de leurs générateurs respectifs P_x, P_y, P_z conduisent, pour des translations infinitésimales, aux relations de commutation de ces trois opérateurs avec X. Ainsi la première relation (4.5.11), identique à la relation unidimensionnelle (4.2.6), nous redonne-t-elle la relation de commutation canonique

$$[X, P_x] = i\,I\,. \tag{4.5.12}$$

Quant aux deux autres relations (4.5.11), elles montrent que X, commutant avec $U(a_y)$ et $U(a_z)$, commute nécessairement avec les générateurs P_y et P_z :

$$[X, P_y] = 0\,, \tag{4.5.13}$$

$$[X, P_z] = 0\,. \tag{4.5.14}$$

On obtient des résultats tout à fait analogues pour les opérateurs Y et Z, par simple permutation circulaire — après tout, le label des axes est arbitraire. On aboutit ainsi à l'ensemble des relations de commutation entre les composantes de la position et celles de la quantité de mouvement :

$$\begin{cases} [X, P_x] = i\,I\,, & [X, P_y] = 0\,, & [X, P_z] = 0\,, \\ [Y,\, P_x] = 0\,, & [Y,\, P_y] = i\,I\,, & [Y,\, P_z] = 0\,, \\ [Z,\, P_x] = 0\,, & [Z,\, P_y] = 0\,, & [Z,\, P_z] = i\,I\,. \end{cases} \tag{4.5.15}$$

Les composantes de $\mathbf{R}$ et de $\mathbf{P}$ sur deux axes orthogonaux sont compatibles et commutent, cependant que leurs composantes sur un même axe satisfont à la relation de commutation canonique.

Il est parfois commode d'indiquer les composantes cartésiennes de $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ par un indice $j = 1, 2, 3$ plutôt que par la notation (x, y, z), voir l'exercice **1.21**. On peut alors réécrire de façon synthétique l'ensemble des relations de commutation précédemment établies :

$$\begin{cases} [R_j, R_k] = 0\,, \\ [R_j, P_k] = i\,\delta_{jk}\,I\,, \\ [P_j,\, P_k] = 0\,. \end{cases} \tag{4.5.16}$$

Enfin, on peut considérer les composantes de $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ sur un axe quelconque, spécifié par son vecteur unitaire $\hat{\mathbf{n}}$. On notera

$$\begin{cases} R_n \coloneqq \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{R} = n_1 R_1 + n_2 R_2 + n_3 R_3\,, \\ P_n \coloneqq \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P} = n_1 P_1 + n_2 P_2 + n_3 P_3\,, \end{cases} \tag{4.5.17}$$

où les composantes n_j de $\hat{\mathbf{n}}$ sont des nombres et les composantes R_j et P_j de $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ sont des opérateurs. On a alors pour des composantes de $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ sur des axes *quelconques*, les relations de commutation les plus générales (exercice **4.30**) :

$$\begin{cases} [R_n, R_{n'}] = 0 \,, \\ [R_n,\, P_{n'}] = i\, \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{n}}'\, I \,, \\ [P_n,\, P_{n'}] = 0 \,. \end{cases} \tag{4.5.18}$$

L'incompatibilité des composantes correspondantes de $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ se manifeste par des inégalités de Heisenberg standard, que l'on établit comme à la section 4B :

$$\begin{cases} \Delta X\, \Delta P_x & \geq \frac{1}{2} \,, \\ \Delta Y\, \Delta P_y & \geq \frac{1}{2} \,, \\ \Delta Z\, \Delta P_z & \geq \frac{1}{2} \,, \end{cases} \tag{4.5.19}$$

et plus généralement

$$\Delta R_n\, \Delta P_{n'} \geq \tfrac{1}{2}\, |\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{n}}'| \,. \tag{4.5.20}$$

C Réalisations "r" et "p"

Il est aisé de construire des réalisations concrètes des relations de commutation (4.5.15). Dans la mesure où les composantes de $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ sur des axes orthogonaux commutent, il suffit de "combiner" trois réalisations des relations de commutation canoniques, pour X et P_x, Y et P_y, Z et P_z respectivement. Plus précisément, on obtiendra une réalisation standard de (4.5.15) dans un espace de Hilbert produit tensoriel de trois espaces correspondant à trois réalisations de la relation de commutation canonique à une dimension.

Le plus naturel, et le plus courant, consiste à combiner des réalisations analogues, où toutes les composantes de $\mathbf{R}$ par exemple sont réalisées de la même façon. On construit ainsi, sur le modèle de la réalisation "x" unidimensionnelle, une réalisation "$\mathbf{r}$". L'espace de Hilbert $\mathcal{H}_{\mathbf{r}}$ est celui des fonctions à valeur complexe de carré sommable dans l'espace à trois dimensions $\mathbb{R}^3$:

$$\mathcal{H}_{\mathbf{r}} = \big\{ \psi(\mathbf{r}) \,\big|\, \psi : \mathbb{R}^3 \to \mathbb{C} \big\} \,, \tag{4.5.21}$$

où le produit scalaire est donné par

$$(\psi, \chi) := \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3 r\, \overline{\psi(\mathbf{r})}\, \chi(\mathbf{r}) \,. \tag{4.5.22}$$

Cet espace est bien (voir chapitre 1, section 9) le produit tensoriel de trois espaces de Hilbert du type $\mathcal{H}_x$ (section 3) :

$$\mathcal{H}_{\mathbf{r}} = \mathcal{H}_x \otimes \mathcal{H}_y \otimes \mathcal{H}_z \,. \tag{4.5.23}$$

Ses éléments $\psi(\mathbf{r})$ sont les fonctions d'onde tridimensionnelles, c'est-à-dire les amplitudes de probabilité de localisation, ou projection des états sur les états propres de $\mathbf{R}$:

$$\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \,. \tag{4.5.24}$$

En définitive, nous avons obtenu le résultat suivant, tout naturel : les états d'un quanton tridimensionnel peuvent être représentés par des fonctions d'onde

définies sur l'espace à trois dimensions. Les opérateurs $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ agissent respectivement par multiplication et dérivation :

$$\begin{cases} X\psi(x,y,z) = x\,\psi(x,y,z)\,, \\ Y\psi(x,y,z) = y\,\psi(x,y,z)\,, \\ Z\psi(x,y,z) = z\,\psi(x,y,z)\,, \end{cases} \qquad \begin{cases} P_x\psi(x,y,z) = -i\,\dfrac{\partial\psi}{\partial x}\,, \\ P_y\psi(x,y,z) = -i\,\dfrac{\partial\psi}{\partial y}\,, \\ P_z\psi(x,y,z) = -i\,\dfrac{\partial\psi}{\partial z}\,, \end{cases} \tag{4.5.25}$$

ce que nous écrirons plus synthétiquement

$$\begin{cases} \mathbf{R}\,\psi(\mathbf{r}) = \mathbf{r}\,\psi(\mathbf{r})\,, \\ \mathbf{P}\,\psi(\mathbf{r}) = -i\,\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{r}}\,\psi(\mathbf{r})\,. \end{cases} \tag{4.5.26}$$

Il est tout aussi aisé de construire une réalisation "$\mathbf{p}$" dans un espace de Hilbert de fonctions d'onde de carré sommable dans l'espace des quantités de mouvement :

$$\mathcal{H}_{\mathbf{p}} = \left\{ \widehat{\psi}(\mathbf{p}) \;\middle|\; \widehat{\psi} : \mathbb{R}^3 \to \mathbb{C} \right\}, \tag{4.5.27}$$

où le produit scalaire est donné par

$$(\widehat{\psi}, \widehat{\chi}) = \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3p\; \overline{\widehat{\psi}(\mathbf{p})}\,\widehat{\chi}(\mathbf{p})\,. \tag{4.5.28}$$

Cet espace est le produit tensoriel de trois espaces de type $\mathcal{H}_p$:

$$\mathcal{H}_{\mathbf{p}} = \mathcal{H}_{p_x} \otimes \mathcal{H}_{p_y} \otimes \mathcal{H}_{p_z}\,. \tag{4.5.29}$$

Ses éléments $\widehat{\psi}(\mathbf{p})$ sont les fonctions d'onde en quantité de mouvement, projections des états sur les états propres de $\mathbf{p}$:

$$\widehat{\psi}(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p}|\psi\rangle\,. \tag{4.5.30}$$

Les opérateurs $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ agissent dans $\mathcal{H}_{\mathbf{p}}$ respectivement par dérivation et multiplication :

$$\begin{cases} \mathbf{R}\,\widehat{\psi}(\mathbf{p}) = i\,\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{p}}\,\widehat{\psi}(\mathbf{p})\,, \\ \mathbf{P}\,\widehat{\psi}(\mathbf{p}) = \mathbf{p}\,\widehat{\psi}(\mathbf{p})\,. \end{cases} \tag{4.5.31}$$

Enfin, le passage de l'une de ces réalisations à l'autre est assuré par l'amplitude

$$\langle \mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = (2\pi)^{-3/2}\, e^{i\,\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}\,, \tag{4.5.32}$$

et s'effectue par transformation de Fourier à 3 dimensions :

$$\begin{cases} \mathcal{F} : \widehat{\psi}(\mathbf{p}) = (2\pi)^{-3/2} \displaystyle\int \mathrm{d}^3r\, e^{-i\,\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}\,\psi(\mathbf{r})\,, \\ \mathcal{F}^{-1} : \psi(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} \displaystyle\int \mathrm{d}^3p\, e^{i\,\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}\,\widehat{\psi}(\mathbf{p})\,. \end{cases} \tag{4.5.33}$$

On peut, bien entendu, imaginer et utiliser avec profit des réalisations mixtes, par exemple en "x", "y", "p_z".

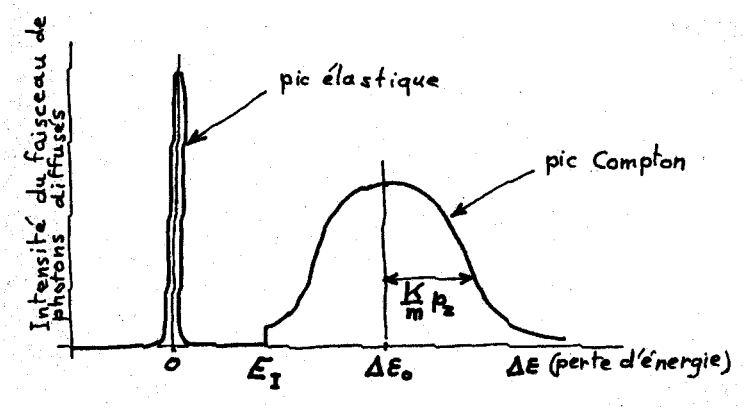


FIG. 4.4 – **Schéma d'un profil Compton**
On mesure, pour un angle de diffusion θ donné, l'intensité du faisceau de photons diffusé en fonction de la perte d'énergie $\Delta\varepsilon$. Les atomes diffusent les photons sans recul ce qui explique l'existence d'un "pic élastique" pour la valeur $\Delta\varepsilon = 0$. La diffusion Compton par les électrons fournit un pic centré sur la valeur $\Delta\varepsilon_0$ correspondant à un électron immobile, et élargi par le mouvement de l'électron, proportionnellement à la composante de sa quantité de mouvement dans la direction du transfert de quantité de mouvement $\mathbf{K}$. Ce pic Compton est coupé à l'énergie d'ionisation des atomes E_I, puisque le transfert d'énergie $\Delta\varepsilon$ à l'électron doit être supérieur à son énergie de liaison pour qu'il soit effectivement éjecté de l'atome.

D Application : profils Compton

L'effet Compton a joué un rôle historique considérable en montrant que l'on pouvait traiter l'interaction entre rayonnement électromagnétique (rayons X) et électrons comme une collision élastique entre un "grain" de rayonnement, et l'électron. Il a contribué à justifier l'attribution de propriétés corpusculaires au rayonnement et permis l'émergence de la notion de photon, donc, plus généralement, de quanton. La théorie élémentaire de l'effet Compton suppose l'électron initialement immobile, et montre que dans le choc, le photon perd une certaine quantité d'énergie $\Delta\varepsilon_0$ ne dépendant que de l'angle de diffusion (voir *Rudiments*, exercice 2.17). On s'attend donc à ce que le spectre en énergie des photons diffusés (pour un angle de diffusion donné) soit simplement décalé de $\Delta\varepsilon_0$ par rapport au spectre d'énergie des photons incidents. Mais l'expérience montre que si ce spectre est bien décalé, en moyenne, de la valeur $\Delta\varepsilon_0$ attendue, il est aussi nettement élargi (figure **4.4**). Cette constatation faite par Compton lui-même, fut interprétée dès 1928 comme résultant du mouvement des électrons dans la cible. Le "profil Compton", comme on appelle le spectre des photons diffusés, donne alors une information directe sur la répartition en quantité de mouvement des électrons $\sigma(\mathbf{p}) = |\widehat{\psi}(\mathbf{p})|^2$. La mesure des profils Compton est devenue aujourd'hui l'un des outils majeurs pour étudier les états électroniques, tant en physique atomique qu'en physique des solides[9].

Considérons la collision entre un photon de quantité de mouvement initiale $\mathbf{k}$

[9] Voir l'excellent article de revue de M.J. Cooper, "Compton Scattering and Electron Momentum Determination", *Rep. Prog. Phys.* **48** (1985), 415 ; voir aussi B.G. Williams, "Compton Scattering and Heisenberg's Microscope Revisited", *Am. J. Phys.* **52** (1984), 425.

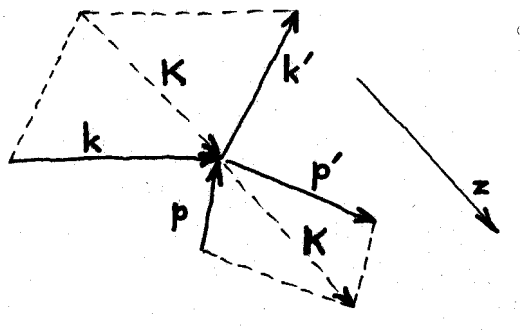


FIG. 4.5 – **Cinématique d'une collision Compton**
$\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}'$ sont les quantités de mouvement du photon et $\mathbf{p}$ et $\mathbf{p}'$ celles de l'électron avant et après la collision ; $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{p}' - \mathbf{p}$ est la quantité de mouvement transférée par le choc du photon à l'électron. La composante p_z de la quantité de mouvement de l'électron dans la direction de $\mathbf{K}$ détermine le profil Compton.

et d'énergie $\varepsilon = c\,|\mathbf{k}|$, et un électron de quantité de mouvement $\mathbf{p}$ et d'énergie cinétique $E = \mathbf{p}^2/2m$ (dans le domaine galiléen envisagé ici). Nous supposons l'énergie potentielle de l'électron constante pendant le choc (il suffit que celui-ci soit assez bref pour que l'électron ne se déplace pratiquement pas). Les mêmes notations primées désigneront les variables d'énergie et de quantité de mouvement *après* la collision (figure **4.5**). Les lois de conservation de ces grandeurs s'écrivent donc

$$\begin{cases} \varepsilon + E = \varepsilon' + E' \,, \\ \mathbf{k} + \mathbf{p} = \mathbf{k}' + \mathbf{p}' \,. \end{cases} \tag{4.5.34}$$

La quantité d'énergie *perdue* par le photon,

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon' \,, \tag{4.5.35}$$

s'écrit alors

$$\Delta\varepsilon = E' - E = \frac{\mathbf{p}'^2}{2m} - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \,. \tag{4.5.36}$$

Notons

$$\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{p}' - \mathbf{p} \,, \tag{4.5.37}$$

le transfert de quantité de mouvement entre l'électron et le photon. Il vient alors

$$\Delta\varepsilon = \frac{(\mathbf{p} + \mathbf{K})^2}{2m} - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \,, \tag{4.5.38}$$

soit encore

$$\Delta\varepsilon = \frac{\mathbf{K}^2}{2m} + \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}}{m} \,. \tag{4.5.39}$$

Le premier terme, qui est le seul lorsque l'électron est immobile ($p = 0$), donne le "décalage Compton" standard $\Delta\varepsilon_0 = K^2/2m$ pour l'angle de diffusion θ. On voit s'y ajouter un terme supplémentaire proportionnel à la composante de la quantité de mouvement $\mathbf{p}$ de l'électron dans la direction du transfert $\mathbf{K}$ — que l'on prend usuellement comme axe Oz. L'intensité du faisceau de photons

diffusés avec la perte d'énergie $\Delta\varepsilon$ (4.5.39) est donc directement proportionnelle à la probabilité que l'électron ait la quantité de mouvement

$$p_z = \frac{m}{K}\left(\Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon_0\right) . \tag{4.5.40}$$

Ainsi donc, le profil Compton fournit, à un facteur près, la répartition de probabilité pour la quantité de mouvement électronique dans la direction Oz. D'après le formalisme établi dans le précédent paragraphe, cette densité de probabilité, usuellement notée $J(p_z)$ est obtenue par intégration partielle de la densité de probabilité

$$\sigma(\mathbf{p}) = \left|\widehat{\psi}(\mathbf{p})\right|^2 \tag{4.5.41}$$

sur les composantes orthogonales à Oz :

$$J(p_z) = \iint \mathrm{d}p_x\, \mathrm{d}p_y\, \sigma(p_x, p_y, p_z) . \tag{4.5.42}$$

Lorsque, comme c'est souvent le cas, la densité de probabilité en quantité de mouvement est isotrope, $\sigma(\mathbf{p}) = \sigma(p)$, on introduit la densité radiale

$$\mu(p) := 4\pi p^2 \sigma(p) , \tag{4.5.43}$$

en fonction de laquelle la densité axiale s'écrit (exercice **4.31**) :

$$J(p_z) = \tfrac{1}{2} \int_{|p_z|}^{\infty} \mathrm{d}p\, \frac{\mu(p)}{p} . \tag{4.5.44}$$

Les expériences de mesure des profils Compton sont couramment menées avec des faisceaux de rayonnement X ou γ que les techniques modernes (rayonnement synchrotron, etc.) ont rendu aisément maniables. Elles permettent d'étudier la répartition en quantité de mouvement des électrons tant au niveau atomique qu'à celui des structures cristallines. En général, le profil Compton mesuré reflète la répartition combinée des électrons atomiques et des électrons de conduction. Si l'on a des atomes de numéro atomique Z, avec pour chacun Z_a électrons restant liés au coeur atomique et Z_c électrons de conduction, soit

$$Z = Z_\mathrm{a} + Z_\mathrm{c} , \tag{4.5.45}$$

le profil expérimentalement mesuré est la somme pondérée des profils correspondants aux deux sortes d'électrons :

$$J(p) = \frac{Z_\mathrm{a}}{Z} J_\mathrm{a}(p) + \frac{Z_\mathrm{c}}{Z} J_\mathrm{c}(p) . \tag{4.5.46}$$

Le graphe expérimental peut permettre de distinguer les deux termes, comme le montre l'exemple éloquent d'une expérience faite sur un monocristal de béryllium avec un faisceau de rayonnement X de 10 keV (rayonnement synchrotron fourni par l'anneau de stockage à électrons LURE-DCI d'Orsay), figure **4.6**. On y distingue clairement un fond assez étalé qui est la contribution des électrons atomiques, d'un pic en cloche parabolique correspondant aux électrons de conduction (exercice **4.32**). Le rapport des surfaces respectives montre nettement qu'il y a dans un cristal de béryllium autant d'électrons de conduction que d'électrons atomiques (soit, puisque $Z = 4$, $Z_\mathrm{a} = Z_\mathrm{c} = 2$). La courbe expérimentale permet aussi de mesurer directement le niveau de Fermi du béryllium (exercice **4.33**).

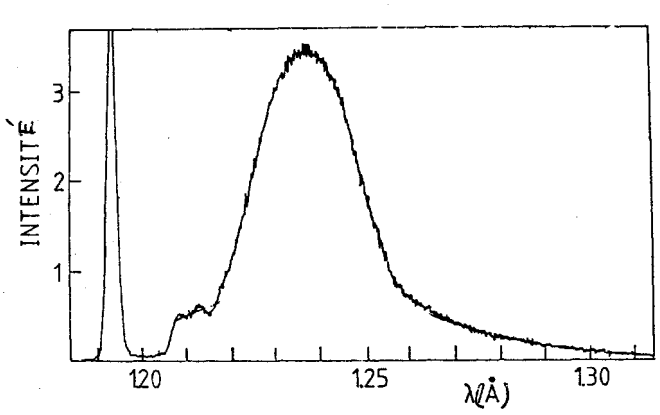


FIG. 4.6 – **Le profil Compton du béryllium**
L'expérience est faite avec des rayons X de 10 keV à un angle de diffusion de 145°. Le profil est donné en fonction de la longueur d'onde des photons diffusés.
[G. Loupias & al., "X-Ray Compton Scattering Study of Electronic Distribution in Beryllium", *Phys. Stat. Sol.* **B102** (1980), 79]

D'autres techniques expérimentales que la diffusion Compton, notamment l'utilisation de faisceaux d'électrons, conduisent à des résultats du même type donnant accès directement aux distributions en quantité de mouvement (exercice **4.34**).

6 Translations discrètes et symétrie cristalline

A Théorème de Bloch

Les fonctions d'onde du type "onde plane" étudiées précédemment caractérisent un choix particulier des états stationnaires pour un quanton libre. Elles sont fonctions propres à la fois du hamiltonien et de la quantité de mouvement. Leur forme reflète ainsi l'invariance par translation spatiale du hamiltonien (purement cinétique) d'un tel quanton libre. Considérons maintenant un quanton dans un potentiel périodique. C'est le cas, par exemple, des électrons de conduction dans un métal. Même si l'on néglige les interactions mutuelles de ces électrons (modèle du "gaz d'électrons"), la dépendance spatiale du potentiel ionique auquel est soumis un électron invalide l'invariance par translation spatiale complète. Le réseau cristallin présente une structure périodique, qui laisse subsister une invariance par translation plus réduite, limitée aux éléments discrets du groupe de symétrie du réseau —du moins si l'on néglige l'influence des faces du cristal, ou, ce qui revient au même, si on le considère comme infiniment étendu. Sans dicter complètement la forme des fonctions d'onde des états stationnaires, cette invariance la contraint sévèrement. C'est ce qu'exprime le théorème de Bloch que nous allons établir.

Les ions d'un cristal métallique occupent des sites régulièrement disposés sur un réseau C, construit à partir de trois vecteurs de base non-coplanaires $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$. La position d'un site atomique quelconque est alors définie à partir

d'un site origine arbitraire par un vecteur de la forme :

$$\boldsymbol{\tau} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3\,, \qquad \{n_1, n_2, n_3\} \text{ entiers.} \tag{4.6.1}$$

Il faut noter que les vecteurs $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$ ne sont en général ni orthogonaux, ni de même module (sauf dans le cas bien particulier d'un réseau cubique). La même expression (4.6.1) caractérise les vecteurs définissant les translations d'un site à un autre qui laissent le réseau invariant ; c'est pourquoi les vecteurs $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$ sont souvent appelés "translations primitives". Le hamiltonien d'un électron dans un tel réseau est donc invariant, non pas sous le groupe complet des translations spatiales (comme c'est le cas du hamiltonien d'un quanton libre), mais seulement sous le sous-groupe discret des translations du réseau C, restriction aux seuls éléments de la forme (4.6.1) du groupe complet (et continu).

En d'autres termes, le hamiltonien de l'électron commute avec l'ensemble des opérateurs unitaires $T_{\boldsymbol{\tau}}$ représentant, dans l'espace des états de l'électron, les translations $\boldsymbol{\tau}$ du type (4.6.1), qui agissent sur les fonctions d'onde selon :

$$T_{\boldsymbol{\tau}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \boldsymbol{\tau})\,, \qquad \mathbf{r} \in \mathbb{R}^3, \quad \boldsymbol{\tau} \in \mathrm{C}. \tag{4.6.2}$$

Les fonctions d'onde $\psi_E(\mathbf{r})$ des états stationnaires, fonctions propres de ce hamiltonien, peuvent donc être choisies parmi les fonctions propres de l'opérateur unitaire $T_{\boldsymbol{\tau}}$. En d'autres termes :

$$T_{\boldsymbol{\tau}}\psi_E(\mathbf{r}) = c(\boldsymbol{\tau})\psi_E(\mathbf{r})\,. \tag{4.6.3}$$

Les opérateurs $T_{\boldsymbol{\tau}'}$ représentant les translations du réseau, obéissent à la loi de multiplication $T_{\boldsymbol{\tau}}T_{\boldsymbol{\tau}'} = T_{\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{\tau}'}$, ce qui implique pour leurs valeurs propres la relation $c(\boldsymbol{\tau})c(\boldsymbol{\tau}')c(\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{\tau}')$. On a donc la forme fonctionnelle

$$c(\boldsymbol{\tau}) = e^{2i\pi\gamma(\boldsymbol{\tau})}\,, \tag{4.6.4}$$

(le facteur 2π est conventionnel), où la fonction $\gamma(\boldsymbol{\tau})$ (à valeur réelle pour assurer l'unitarité de $T_{\boldsymbol{\tau}}$) est linéaire :

$$\gamma(\boldsymbol{\tau}) + \gamma(\boldsymbol{\tau}') = \gamma(\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{\tau}')\,. \tag{4.6.5}$$

Appliquant cette condition de linéarité au vecteur générique $\boldsymbol{\tau}$ lui même, tel qu'exprimé en (4.6.1), on obtient :

$$\begin{aligned}\gamma(\boldsymbol{\tau}) &= \gamma(n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3)\\ &= n_1\gamma_1 + n_2\gamma_2 + n_3\gamma_3\,, \qquad \text{avec } \gamma_i := \gamma(\mathbf{a}_i),\ i = 1,2,3.\end{aligned} \tag{4.6.6}$$

Il est tentant d'interpréter l'expression (4.6.6) comme le produit scalaire d'un certain vecteur, de composantes $(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$, et du vecteur $\boldsymbol{\tau}$, de composantes (n_1, n_2, n_3). Mais il faut prendre garde que ce dernier a pour composantes (n_1, n_2, n_3) dans la base $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$ qui n'est pas orthonormée ! Aussi commence-t-on par définir une nouvelle base $\{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$, dite "réciproque", selon :

$$\mathbf{b}_i = \frac{2\pi}{V}\,\varepsilon_{ijk}\,\mathbf{b}_j \wedge \mathbf{b}_k \tag{4.6.7}$$

où $V := |(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)| = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)|$ est le volume de la cellule primitive du réseau. On a, entre les deux bases, les relations :

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}\,, \qquad i, j = 1, 2, 3. \tag{4.6.8}$$

En définissant alors, dans la base réciproque, le vecteur

$$\boldsymbol{\wp} := \gamma_1 \mathbf{b}_1 + \gamma_2 \mathbf{b}_2 + \gamma_3 \mathbf{b}_3 \,, \tag{4.6.9}$$

on peut maintenant écrire effectivement $2\pi\gamma(\boldsymbol{\tau}) = \boldsymbol{\wp} \cdot \boldsymbol{\tau}$. Les fonctions d'onde des états stationnaires se transforment, sous les translations du réseau, selon :

$$\psi_E(\mathbf{r} + \boldsymbol{\tau}) = e^{i\boldsymbol{\wp}\cdot\boldsymbol{\tau}} \psi_E(\mathbf{r}) \,, \tag{4.6.10}$$

où l'on voit une généralisation à 3 dimensions de la relation unidimensionnelle (2.7.6). Dans la mesure où ceci ne vaut, répétons-le, que pour les translations $\boldsymbol{\tau}$ du réseau C, de la forme (4.6.1), on ne peut en déduire que la fonction d'onde elle-même est du type "onde plane". Néanmoins, sa forme est considérablement reestreinte par la condition (4.6.10). Définissons en effet la fonction

$$u_E(\mathbf{r}) := e^{-i\boldsymbol{\wp}\cdot\mathbf{r}} \psi_E(\mathbf{r}) \,. \tag{4.6.11}$$

On voit immédiatement, d'après (4.6.10), que cette fonction est périodique sur le réseau C :

$$\begin{aligned} u_E(\mathbf{r} + \boldsymbol{\tau}) &= e^{-i\boldsymbol{\wp}\cdot(\mathbf{r}+\boldsymbol{\tau})} \psi_E(\mathbf{r} + \boldsymbol{\tau}) \\ &= e^{-i\boldsymbol{\wp}\cdot\mathbf{r}} \psi_E(\mathbf{r}) \\ &= u_E(\mathbf{r}) \,. \end{aligned} \tag{4.6.12}$$

Nous arrivons ainsi à l'énoncé final du *théorème de Bloch* : les fonctions d'onde des états stationnaires d'un quanton dans un potentiel périodique, dites "fonctions de Bloch", s'écrivent comme le produit d'un facteur exponentiel du type onde plane (reflétant le caractère propagatif des états stationnaires) par une fonction périodique (reflétant la structure du réseau cristallin) :

$$\psi_E(\mathbf{r}) = e^{i\boldsymbol{\wp}\cdot\mathbf{r}} u_E(\mathbf{r}) \,. \tag{4.6.13}$$

Il est clair que dans un potentiel constant, l'argument vaut pour n'importe quelle périodicité, et la fonction u_E est donc elle-même constante : on retrouve bien la forme "onde plane".

B Quasi-quantité de mouvement, zone de Brillouin

La propriété de transformation (4.6.10) suggère immédiatement une analogie entre la grandeur $\boldsymbol{\wp}$ et la quantité de mouvement $\mathbf{p}$ qui caractérise les états stationnaires de type "onde plane" d'un quanton libre. C'est pourquoi, comme on l'a déjà vu (*Rudiments*, chapitre 6, section 7D, et ce livre, chapitre 2, section 7B) on appelle $\boldsymbol{\wp}$ la "quasi-quantité de mouvement" ; cette grandeur caractérise les états stationnaires par leurs propriétés de translation. De même que pour un quanton libre on a la relation $E(\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/2m$, l'énergie propre des états stationnaires peut ici être considérée comme une fonction $E(\boldsymbol{\wp})$. Cependant, l'analogie entre $\mathbf{p}$ et $\boldsymbol{\wp}$ a ses limites. Que $\boldsymbol{\wp}$ ne soit pas une vraie quantité de mouvement se voit d'ailleurs directement sur la forme (4.6.13) des fonctions d'onde : à cause du facteur périodique non-constant $u_E(\mathbf{r})$, leurs transformées de Fourier ne se réduisent pas à des distributions de Dirac ; autrement dit, le spectre en quantité de mouvement d'un tel état stationnaire montre une certaine extension autour de sa valeur moyenne $\overline{\boldsymbol{\wp}}$.

Mais il y a plus. Considérons en effet un vecteur de la forme

$$\boldsymbol{\sigma} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3\,, \qquad (k_1, k_2, k_3) \text{ entiers}, \tag{4.6.14}$$

c'est-à-dire une "translation du réseau réciproque" C*, ainsi dénommé par analogie avec (4.6.1). On calcule aisément le produit scalaire d'une translation $\boldsymbol{\tau}$ du réseau C et d'une translation $\boldsymbol{\sigma}$ du réseau réciproque C*, soit, en utilisant (4.6.8) :

$$\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\tau} = \sum_i \sum_j (k_i\mathbf{b}_i)\cdot(n_j\mathbf{a}_j) = 2\pi \sum_i k_i n_j = 2\pi \times \text{entier}\,, \tag{4.6.15}$$

d'où la relation $e^{i\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\tau}} = e^{2i\pi\times\text{entier}} = 1$. Il en résulte que le facteur de phase $c_{\boldsymbol{\wp}} = e^{i\boldsymbol{\wp}\cdot\boldsymbol{\tau}}$ qui caractérise la transformation (4.6.10) d'une fonction d'onde stationnaire lors d'une translation du réseau C est lui-même invariant par les translations du réseau réciproque C* :

$$\begin{aligned} c_{\boldsymbol{\wp}+\boldsymbol{\sigma}}(\boldsymbol{\tau}) &= e^{i(\boldsymbol{\wp}+\boldsymbol{\sigma})\cdot\boldsymbol{\tau}} \\ &= e^{i\boldsymbol{\wp}\cdot\boldsymbol{\tau}} \\ &= c_{\boldsymbol{\wp}}(\boldsymbol{\tau})\,, \qquad \text{pour tout } \boldsymbol{\sigma} \in \mathrm{C}^*. \end{aligned} \tag{4.6.16}$$

En d'autres termes, deux valeurs de la grandeur $\boldsymbol{\wp}$ différant par une translation $\boldsymbol{\sigma}$ appartenant au réseau réciproque C* doivent être identifiées et correspondent à la même valeur physique. Pour éliminer toute redondance, on restreint la quasi-quantité de mouvement à l'intérieur d'une cellule élémentaire de l'espace réciproque C*, telle que les valeurs physiquement distinctes y figurent une fois et une seule. La façon la plus simple et la plus symétrique de spécifier une telle cellule consiste à définir ce qu'on appelle la "zone de Brillouin" B* (déjà introduite, elle aussi, dans le cas unidimensionnel, au chapitre 2, section 7), par la condition que ses points soient plus proches de l'origine que tous leurs translatés équivalents, soit encore $|\boldsymbol{\wp}+\boldsymbol{\sigma}| \geq |\boldsymbol{\wp}|$, voir figure **4.7**.

La fonction $E(\boldsymbol{\wp})$ qui donne l'énergie (souvent appelée "relation de dispersion") est donc définie sur la zone de Brillouin B*. Notons que rien ne garantit qu'elle soit univoque ; a priori, pour une valeur donnée de $\boldsymbol{\wp} \in \mathrm{B}^*$, plusieurs valeurs de l'énergie sont possibles, qu'il nous faudra distinguer par un indice adéquat, en les notant $E_n(\boldsymbol{\wp})$, pour $n = 0, 1, 2, \ldots$ Par ailleurs, il est fort utile d'étendre cette fonction à l'espace entier des quasi-quantités de monvement $\mathbb{R}^3$, comme nous le verrons bientôt. La procédure est bien connue : c'est exactement la même qui permet de transformer une fonction trigonométrique définie sur le cercle en une fonction définie sur la droite : à tout point du cercle défini par l'angle θ, avec $0 \leq \theta < 2\pi$, on fait correspondre les points de la droite définis par leurs abscisses $\theta + 2k\pi$, avec $k \in \mathbb{Z}$. La fonction étendue prend la même valeur en tous ces points et devient ainsi périodique sur la droite. On peut de même étendre la fonction $E(\boldsymbol{\wp})$ (ou, plus précisément, ses différentes déterminations $E_n(\boldsymbol{\wp})$) à tout l'espace des quasi-quantités de mouvement en transportant sa définition sur la zone de Brillouin par les translations du réseau réciproque. L'énergie ainsi étendue devient une fonction définie sur $\mathbb{R}^3$, périodique sous les translations de C*. Cette idée a déjà été introduite pour le cas unidimensionnel dans *Rudiments*, chapitre 6, section 7D.

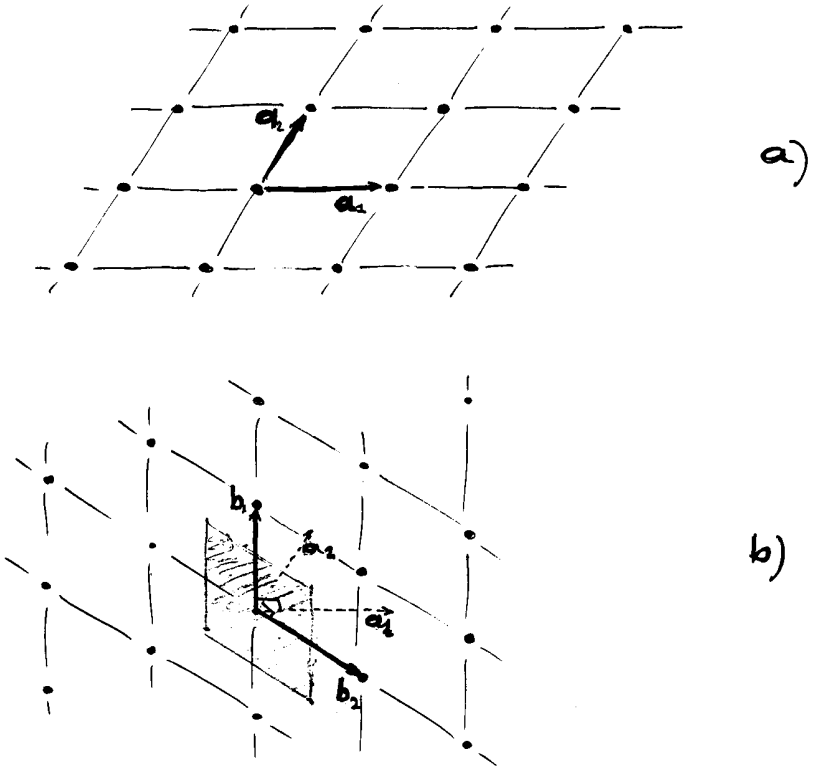


FIG. 4.7 – **Réseaux cristallins à 2 dimensions**
a) Le réseau cristallin.
b) Le réseau réciproque et la zone de Brillouin (en grisé).

C Bandes d'énergie

Les considérations précédentes vont nous permettre de discuter la nature du spectre d'énergie d'un quanton (par exemple, un électron) dans un potentiel périodique (par esemple le potentiel d'un réseau cristallin). Envisageons le cas où le potentiel est si faible que le comportement du quanton ne diffère que très peu de celui d'un quanton libre. À la limite où ce potentiel tend vers zéro, l'énergie du quanton doit tendre vers celle d'un quanton libre, $E_0(\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/2m$, à ceci près que nous devons quand même prendre en compte la périodicité du réseau — c'est tout ce qui subsiste de la structure cristalline, mais son effet est essentiel. La notion de quantité de mouvement doit ainsi être remplacée par celle de quasi-quantité de mouvement, et c'est en fonction de cette dernière qu'il faut exprimer l'énergie, soit $E(\boldsymbol{\wp})$. On ne peut cependant se borner à écrire $E(\boldsymbol{\wp}) \stackrel{?}{=} E_0(\boldsymbol{\wp})$, puisque la fonction E doit être périodique sur le réseau réciproque C* Il faut donc étendre sa définition, en adjoignant à la fonction E_0 toutes ses translatées sur le réseau réciproque

$$E(\boldsymbol{\wp}) = \bigcup_{\boldsymbol{\sigma}\in \mathrm{C}^*} E_0(\boldsymbol{\wp}+\boldsymbol{\sigma}) = \bigcup_{\boldsymbol{\sigma}\in \mathrm{C}^*} \frac{(\boldsymbol{\wp}+\boldsymbol{\sigma})^2}{2m}\,. \tag{4.6.17}$$

Cette démultiplication modifie évidemment la définition de la fonction dans la zone de Brillouin elle-même. Dans le cas unidimensionnel de période a, plus facile à illustrer et auquel nous nous référons désormais, le graphe de la fonction $E(\wp)$ se présente ainsi comme un ensemble de paraboles translatées successivement par le pas élémentaire $b = 2\pi/a$ du réseau réciproque (figure **4.8a**) :

$$E(\wp) = \bigcup_{n\in\mathbb{Z}} E_n(\wp)\,, \qquad \text{avec } E_n(\wp) := (\wp + n\mathbf{b})^2/2m \tag{4.6.18}$$

Pour chaque valeur de la quasi-quantité de mouvement $\wp$, on obtient donc un spectre discret, composé de plusieurs valeurs de l'énergie (une infinité) ; les valeurs $E_n(\wp)$, avec $n = 0, 1, 2, \ldots$, donnent les différentes déterminations de la fonction de la fonction $E(\wp)$ envisagées plus haut. On constate que, pour les valeurs $\wp = kb$ (k entier), se produisent des croisements systématiques de niveaux, faisant apparaître des dégénérescences d'ordre 2.

Considérons maintenant le cas, plus réaliste et plus intéressant, d'un potentiel cristallin non-nul. Comme nous l'avons vu dans un cas très général (exercice **2.10**), l'effet de cette modification va être de lever la dégénérescence et d'abolir les croisements de niveaux. Le graphe de la fonction $E(\boldsymbol{\wp})$ va dès lors présenter plusieurs branches, séparées par des hiatus non-nuls. La symétrie périodique sur le réseau réciproque C* entraîne que, dans le cas générique, ces différentes branches présentent des extrémums à tangentes horizontales pour des valeurs $\boldsymbol{\wp} = k\mathbf{b}$ (k entier). À chacune de ces branches, correspond une bande d'énergie, de largeur finie. Ces bandes "permises" sont séparées par des bandes "interdites", correspondant aux hiatus introduits par les levées de dégénérescence (figure **4.8b**). On évite la redondance du diagramme en restreignant la quasi-quantité de mouvement à la zone de Brillouin, où le graphe de l'énergie montre encore plus clairement la structure de bandes. Dans le cas tridimensionnel, une représentation graphique de l'énergie est évidemment plus problématique.

Nous verrons bientôt une troisième façon encore, après les modèles discrets du chapitre 2, section 7, et les considérations ci-dessus, de justifier la notion de spectre de bandes pour un potentiel périodique (chapitre 5, section 5E).

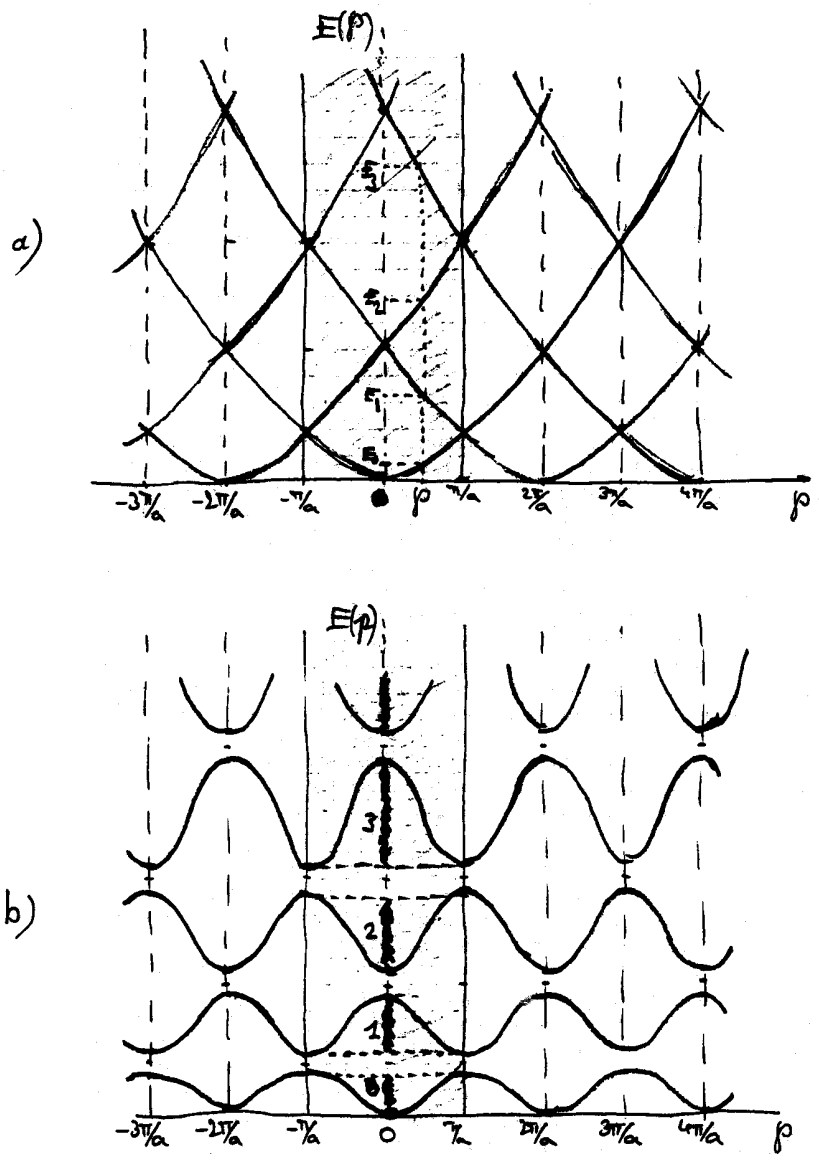


FIG. 4.8 – **Bandes d'énergie**
a) Le schéma des bandes d'énergie pour un quanton dans un potentiel "périodique constant"...
b) Le schéma des bandes d'énergie pour un quanton dans un potentiel périodique (non-constant).

7 Fonctions d'onde et systèmes composés

Il est intéressant, et utile, de concrétiser la théorie des systèmes composés du chapitre 1, section 9, en l'appliquant à leur description spatiale.

A Fonctions d'onde à $\mathcal{N}$ quantons

Soient $\mathcal{N}$ quantons, ayant respectivement pour espaces des états les espaces de Hilbert $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2, \ldots, \mathcal{H}_\mathcal{N}$. Alors, le système composé a pour espace des états le produit tensoriel $\mathfrak{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_\mathcal{N}$ des espaces individuels ; nous supposons les quantons distincts pour l'instant, et traiterons plus loin le cas de quantons identiques. Si l'on s'intéresse aux propriétés spatiales des quantons, on est amené à réaliser leurs espaces des états comme espaces de fonctions de carré sommable (leurs fonctions d'onde), soit $\mathcal{H}_i = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$. L'espace des états du système devient alors $\mathfrak{H} = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3) \otimes \cdots \otimes \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3) = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^{3\mathcal{N}})$, généralisation du cas de deux quantons à une dimension déjà mentionné (chapitre 1, section 9Cb). Les vecteurs d'état du système composé sont ainsi réalisés comme des fonctions à $\mathcal{N}$ arguments (vectoriels), $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_\mathcal{N})$, de carré sommable :

$$1 = \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3 r_1 \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3 r_2 \cdots \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3 r_\mathcal{N} \left| \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_\mathcal{N}) \right|^2 . \tag{4.7.1}$$

La signification physique de la fonction d'onde est celle d'une amplitude de densité de probabilité de localisation. Le carré de son module :

$$\mu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_\mathcal{N}) = \left| \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_\mathcal{N}) \right|^2 \tag{4.7.2}$$

est la densité de probabilité de localisation. En d'autres termes, la probabilité de localisation conjointe du quanton n° 1 dans un domaine D_1, du quanton n° 2 dans un domaine D_2, etc., s'écrit

$$\mathcal{P}(D_1, D_2, \ldots, D_\mathcal{N}) = \int_{D_1} \mathrm{d}^3 r_1 \int_{D_2} \mathrm{d}^3 r_2 \cdots \int_{D_\mathcal{N}} \mathrm{d}^3 r_\mathcal{N} \left| \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_\mathcal{N}) \right|^2 . \tag{4.7.3}$$

En règle générale, l'implexité quantique ne permet pas d'exprimer la fonction d'onde à $\mathcal{N}$ quantons $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_\mathcal{N})$ sous forme d'un produit de fonctions à une variable, et l'intégrale (4.7.3) ne se factorise pas.

Il peut arriver que l'on s'intéresse à la localisation des quantons dans certains domaines bien définis de l'espace, sans que l'on souhaite tenir compte de la nature spécifique des quantons particuliers localisés dans ces domaines. Tel est le cas, par exemple, lorsque l'on veut enregistrer le passage de particules dans des détecteurs incapables de les distinguer : on peut imaginer ainsi des compteurs qui ne seraient sensibles qu'à la masse des particules et ne discrimineraient pas protons et neutrons, ou électrons et positrons. Il faut alors, pour calculer la probabilité de localisation totale, utiliser la règle d'addition des probabilités — mais non sans exercer quelque vigilance afin de s'assurer de la réelle indépendance des événements impliqués. Précisons cette mise en garde dans le cas le plus simple, celui de deux quantons. Le système est alors décrit par sa fonction d'onde $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Soit D le domaine où l'on souhaite localiser le quanton n° 1, et D' celui où l'on souhaite localiser le n° 2. La probabilité de localisation

s'écrit alors comme en (4.7.3), mais avec une notation plus explicite dont on va très rapidement comprendre l'utilité :

$$\mathcal{P}(1 \in D, 2 \in D') = \int_D \mathrm{d}^3 r_1 \int_{D'} \mathrm{d}^3 r_2 \left|\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\right|^2 . \tag{4.7.4}$$

Supposons maintenant — cas de détecteurs ne discriminant pas 1 et 2 — que l'on veuille évaluer la probabilité de localisation de l'un quelconque des quantons (1 *ou* 2) dans D, et de l'autre (2 *ou* 1) dans D'. Ces deux cas ne sont distincts et donc indépendants que si D et D' sont disjoints. Dans une telle situation, on peut à bon droit ajouter les probabilités correspondantes :

$$\begin{aligned}
&\mathcal{P}(? \in D,\, ¿ \in D') \\
&\quad = \mathcal{P}(1 \in D, 2 \in D') + \mathcal{P}(2 \in D, 1 \in D') , \qquad \text{si } D \cap D' = \emptyset, \\
&\quad = \int_D \mathrm{d}^3 r_1 \int_{D'} \mathrm{d}^3 r_2 \left|\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\right|^2 + \int_{D'} \mathrm{d}^3 r_1 \int_D \mathrm{d}^3 r_2 \left|\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\right|^2 .
\end{aligned} \tag{4.7.5}$$

Cette expression peut d'ailleurs aussi bien s'écrire :

$$\begin{aligned}
&\mathcal{P}(? \in D,\, ¿ \in D') \\
&\quad = \int_D \mathrm{d}^3 r_1 \int_{D'} \mathrm{d}^3 r_2 \left[\left|\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\right|^2 + \left|\phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)\right|^2\right] , \qquad \text{si } D \cap D' = \emptyset,
\end{aligned} \tag{4.7.6}$$

où l'on a permuté les désignations des quantons plutôt que celles de leurs domaines de localisation. Dans le cas maintenant où $D \cap D' \neq \emptyset$, la formule (4.7.5) donnerait un résultat erroné, puisqu'elle compterait deux fois le cas où les deux quantons sont localisés dans l'intersection $D \cap D'$. Il faut écrire alors :

$$\begin{aligned}
&\mathcal{P}(? \in D,\, ¿ \in D') \\
&\quad = \left[\int_D \mathrm{d}^3 r_1 \int_{D'} \mathrm{d}^3 r_2 + \int_{D'} \mathrm{d}^3 r_1 \int_D \mathrm{d}^3 r_2 - \int_{D\cap D'} \mathrm{d}^3 r_1 \int_{D\cap D'} \mathrm{d}^3 r_2 \right] \left|\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\right|^2 .
\end{aligned} \tag{4.7.7}$$

À titre de vérification, constatons que la formule (4.7.5), si elle était appliquée inconsidérément au cas où les domaines D et D' s'étendent à l'espace entier, fournirait pour la probabilité totale la valeur... 2 (double comptage total) ; la formule (4.7.7) en revanche, puisque $D = \mathbb{R}^3, D' = \mathbb{R}^3 \Rightarrow D \cap D' = \mathbb{R}^3$, donne bien la valeur unité attendue. Ces considérations s'étendent sans mal au cas de trois quantons ou plus (exercice **4.35**). Notons que la formule générale (4.7.7) se réduit encore à la formule (4.7.5), même si $D \cap D' \neq \emptyset$, dans le cas où la fonction d'onde ϕ s'annule lorsque ses deux arguments appartiennent à $D \cap D'$. C'est le cas d'une fonction d'onde du type $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)$ où φ (resp. ψ) s'annule hors d'une région Δ (resp. Δ') avec $\Delta \cap \Delta' = \emptyset$.

On rencontre fréquemment la situation où l'état d'un système de $\mathcal{N}$ quantons est spécifié par $\mathcal{N}$ états individuels, et où il faut écrire la fonction d'onde du système en termes de $\mathcal{N}$ fonctions d'onde à un quanton. Considérons par souci de simplicité le cas $\mathcal{N} = 2$. Soient φ et ψ les fonctions d'onde individuelles. Elles permettent de former, pour le système des deux quantons, deux fonctions d'onde particulièrement simples car factorisées :

$$\phi_/(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) , \qquad \phi_\backslash(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_1) . \tag{4.7.8}$$

Notons que $\phi_/$ et $\phi_\backslash$ sont normalisées dès lors que φ et ψ le sont. Mais la fonction d'onde la plus générale du système à deux quantons décrivant un état spécifié par φ et ψ, est la combinaison linéaire d'implexité non-nulle (non-factorisée) :

$$\begin{aligned}\phi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) &= \alpha\phi_/(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) + \beta\phi_\backslash(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\\ &= \alpha\varphi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) + \beta\varphi(\mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_1)\,.\end{aligned} \tag{4.7.9}$$

Sa normalisation impose la condition (exercice **4.37**)

$$1 = |\alpha|^2 + |\beta|^2 + 2\,\mathcal{R}\mathrm{e}(\overline{\alpha}\beta)\,|S|^2\,, \tag{4.7.10}$$

où

$$S := \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3 r\, \overline{\varphi(\mathbf{r})}\,\psi(\mathbf{r}) \tag{4.7.11}$$

est appelée "intégrale de recouvrement". Notons que, d'après l'inégalité de Schwarz, $|S| \leq 1$. Il convient d'insister sur le fait que les propriétés de l'état défini par (4.7.9) dépendent en général de α et β (exercice **4.38**).

B Systèmes de $\mathcal{N}$ quantons identiques

Si les $\mathcal{N}$ quantons sont identiques, bosons ou fermions, leur état doit appartenir au sous-espace $\mathfrak{H}_+$ ou $\mathfrak{H}_-$, respectivement, du produit tensoriel $\mathfrak{H}$, voir chapitre 1, section 10B. Dans le cas des bosons, la fonction d'onde correspondante doit donc être invariante par permutation ; nous la dirons totalement symétrique. Dans le cas des fermions, la fonction d'onde est invariante au signe près selon la permutation ; nous la dirons totalement antisymétrique (abus de langage usuel, mais auquel il convient de prendre garde, puisque une fonction d'onde "totalement antisymétrique" est... symétrique pour toutes les permutations paires, soit une sur deux !). L'action d'une permutation dans l'espace des états du système des $\mathcal{N}$ quantons se réalise par la permutation des arguments de la fonction d'onde :

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & \mathcal{N} \\ i_1 & i_2 & i_3 & \dots & i_{\mathcal{N}} \end{pmatrix} \Rightarrow P\phi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\dots,\mathbf{r}_{\mathcal{N}}) = \phi(\mathbf{r}_{i_1},\mathbf{r}_{i_2},\dots,\mathbf{r}_{i_{\mathcal{N}}})\,. \tag{4.7.12}$$

On a donc :

$$\phi(\mathbf{r}_{i_1},\mathbf{r}_{i_2},\dots,\mathbf{r}_{i_{\mathcal{N}}}) = \begin{cases} \phi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\dots,\mathbf{r}_{\mathcal{N}})\,, & \text{bosons,} \\ \varepsilon_P\,\phi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\dots,\mathbf{r}_{\mathcal{N}})\,, & \text{fermions,} \end{cases} \tag{4.7.13}$$

où ε_P est la parité de la permutation P. Partant d'une fonction d'onde à $\mathcal{N}$ quantons, sans propriété de symétrie et donc inappropriée à la description de l'état d'un système de quantons identiques, on peut obtenir une fonction d'onde décrivant une situation analogue qui soit symétrique ou antisymétrique, en utilisant les projecteurs de symétrisation (bosons) ou d'antisymétrisation (fermions) définis par (1.10.12) :

$$\phi_\pm(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\dots,\mathbf{r}_{\mathcal{N}}) = \Pi_\pm\,\phi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\dots,\mathbf{r}_{\mathcal{N}})\,. \tag{4.7.14}$$

Mais attention : la norme d'un vecteur n'est en général pas conservée par projection (sauf si le vecteur est déjà état propre du projecteur). Ainsi, les fonctions ϕ_+

et ϕ_- obtenues par la formule (4.7.14) à partir d'une fonction normalisée ϕ ne sont pas elles-mêmes normalisées, et doivent l'être a posteriori pour devenir de "véritables" fonctions d'onde décrivant les états physiques du système ; on écrira donc pour ces fonctions d'onde

$$\Phi_\pm = A_\pm \phi_\pm \,, \tag{4.7.15}$$

et l'on calculera le coefficient de normalisation A_+ ou A_-.

Explicitons la procédure dans le cas particulier fréquemment rencontré d'un système de deux quantons dans un état défini par deux états individuels de fonctions d'onde φ et ψ respectivement. Partant de la fonction d'onde particulière $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)$, on obtient les fonctions non-normalisées

$$\phi_\pm(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) \pm \varphi(\mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_1) \,. \tag{4.7.16}$$

Leur normalisation conduit aux fonctions d'onde symétriques ou antisymétriques

$$\Phi_\pm(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = A_\pm \big[\varphi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) \pm \varphi(\mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_1)\big] \,, \tag{4.7.17}$$

où :

$$1 = \big|A_\pm\big|^2 \big(2 \pm 2|S|^2\big) \,, \tag{4.7.18}$$

S étant défini comme en (4.7.11). Dans le cas particulier où les fonctions d'onde φ et ψ décrivent des états individuels orthogonaux, $S = 0$ et l'on peut prendre :

$$\Phi_\pm(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \tfrac{1}{\sqrt{2}} \big[\varphi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) \pm \varphi(\mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_1)\big] \,, \qquad \text{si } \varphi \perp \psi. \tag{4.7.19}$$

Ces expressions se généralisent sans mal au cas de systèmes de $\mathcal{N}$ quantons identiques dans un état défini par $\mathcal{N}$ états individuels de fonctions d'onde $\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)}, \ldots, \varphi^{(\mathcal{N})}$. On voit en particulier que la fonction d'onde d'un système de $\mathcal{N}$ fermions prend la forme d'un déterminant :

$$\Phi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_\mathcal{N}) = A_- \begin{vmatrix} \varphi^{(1)}(\mathbf{r}_1) & \varphi^{(1)}(\mathbf{r}_2) & \ldots & \varphi^{(1)}(\mathbf{r}_\mathcal{N}) \\ \varphi^{(2)}(\mathbf{r}_1) & \varphi^{(2)}(\mathbf{r}_2) & \ldots & \varphi^{(2)}(\mathbf{r}_\mathcal{N}) \\ \varphi^{(3)}(\mathbf{r}_1) & \varphi^{(3)}(\mathbf{r}_3) & \ldots & \varphi^{(3)}(\mathbf{r}_\mathcal{N}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi^{(\mathcal{N})}(\mathbf{r}_1) & \varphi^{(\mathcal{N})}(\mathbf{r}_2) & \ldots & \varphi^{(\mathcal{N})}(\mathbf{r}_\mathcal{N}) \end{vmatrix} \,, \tag{4.7.20}$$

dit déterminant de Slater (exercice **4.40**). On note que cette expression est nulle dès que deux fonctions d'onde individuelles (ou plus) sont égales. Le "principe d'exclusion de Pauli" apparaît ainsi comme un théorème : un système de $\mathcal{N}$ fermions ne peut se trouver dans un état spécifié par $\mathcal{N}$ états individuels dont deux (ou plus) seraient les mêmes. De façon plus générale, dans un système de $\mathcal{N}$ fermions, se marque une tendance à l'évitement spatial mutuel dont les conséquences physiques sont capitales (voir *Rudiments*, chapitre 7, section 4). L'étude des fonctions d'onde de tels systèmes fournit des exemples probants de ce caractère (exercices **4.42**, **4.44**, **4.45** et **4.47**).

Pour des bosons, l'expression de la fonction d'onde est analogue à celle que fournit (4.7.20) mais avec $\mathcal{N}!$ termes tous du même signe :

$$\Phi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_\mathcal{N}) = A_+ \sum_P \varphi^{(1)}(\mathbf{r}_{i_1})\, \varphi^{(2)}(\mathbf{r}_{i_2}) \ldots \varphi^{(\mathcal{N})}(\mathbf{r}_{i_\mathcal{N}}) \,. \tag{4.7.21}$$

Dans ce cas, aucune restriction n'est imposée au choix des fonctions d'onde individuelles, dont deux (ou plus, éventuellement toutes les $\mathcal{N}$) peuvent être égales (voir exercice **4.41**). La propriété essentielle d'un système de bosons (sa grégarité) se met aisément en évidence à partir de ces considérations (exercices **4.42**, **4.43** et **4.45**).

C Faut-il toujours (anti)symétriser ?

Nous pouvons maintenant reprendre la question posée à la fin du chapitre 1, section 10 : l'implexité inéluctable d'un système de $\mathcal{N}$ quantons identiques semblerait nous contraindre à ne jamais pouvoir décrire un sous-système de façon séparée, par "son" espace de Hilbert et "ses" vecteurs d'état. Seul l'état du système global serait — éventuellement — bien défini, un sous-système ne pouvant, au mieux, être défini que par son opérateur densité. L'expérience montre cependant que la physique est possible à une échelle locale, c'est-à-dire que l'on peut sans difficultés particulières oublier les électrons de la Lune quand on traite ceux d'un atome de cette feuille de papier. Nous allons justifier en droit cette procédure.

Consacrons-nous d'abord au cas des bosons, ce qui évitera tout problème de signe dans l'écriture des formules. Intéressons-nous donc à un boson local. Supposons qu'il appartient à un système de $\mathcal{N}$ bosons identiques, dont les $\mathcal{N}-1$ autres sont très lointains. Comment pouvons-nous oublier ceux-là pour traiter celui-ci, compte-tenu de la haute implexité de leur état d'ensemble ? En vérité, le langage des deux dernières phrases est incorrect : nous ne pouvons distinguer les bosons (identiques), mais seulement, le cas échéant, les états individuels, ou de certains sous-systèmes, à partir desquels est construit l'état du système. Soit donc φ la fonction d'onde d'un état individuel local : on entend par là que φ s'annule en-dehors d'un domaine D — notre laboratoire par exemple. Soit χ la fonction d'onde d'un état à $(\mathcal{N}-1)$ bosons de localisations très lointaines : autrement dit, χ s'annule dès que l'un de ses $(\mathcal{N}-1)$ arguments est extérieur à un domaine D' disjoint de D — la Lune par exemple ; par ailleurs, la fonction d'onde χ est totalement symétrique par rapport à toute permutation de ses $(\mathcal{N}-1)$ arguments. La fonction d'onde de l'état à $\mathcal{N}$ bosons défini par l'état à un boson de fonction d'onde φ et l'état à $(\mathcal{N}-1)$ bosons de fonction d'onde χ est donné par le produit des fonctions d'onde φ et χ convenablement symétrisé, soit

$$\begin{aligned}\Phi_+(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_{\mathcal{N}}) = A_+\Big[\;& \varphi(\mathbf{r}_1)\,\chi(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_3,\ldots,\mathbf{r}_{\mathcal{N}}) \\ &+ \varphi(\mathbf{r}_2)\,\chi(\mathbf{r}_3,\mathbf{r}_4,\ldots,\mathbf{r}_{\mathcal{N}},\mathbf{r}_1) \\ &+ \ldots \\ &+ \varphi(\mathbf{r}_{\mathcal{N}})\,\chi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_{\mathcal{N}-1})\Big]\,.\end{aligned} \tag{4.7.22}$$

L'ordre des arguments dans les $\mathcal{N}$ occurrences de la fonction d'onde χ n'a aucune importance puisqu'elle est totalement symétrique, et le choix, arbitraire mais assez naturel cependant, que nous avons fait d'une permutation circulaire sur $(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_{\mathcal{N}})$ n'est dicté que par la nécessité d'expliciter les arguments de χ.

On peut d'ailleurs écrire plus symboliquement :

$$\Phi_+(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_{\mathcal{N}}) = A_+ \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \varphi(\mathbf{r}_k)\,\chi(\not{\mathbf{r}}_k)\,, \tag{4.7.23}$$

où la notation $\chi(\not{\mathbf{r}}_k)$ indique que les arguments de χ sont les $\mathcal{N}$ valeurs $(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_{\mathcal{N}})$ *sauf* $\mathbf{r}_k$. Pour normaliser Φ_+, il nous faut imposer la condition

$$\begin{aligned} 1 &= \int \mathrm{d}^3 r_1 \cdots \int \mathrm{d}^3 r_{\mathcal{N}}\, \bigl|\Phi_+(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_{\mathcal{N}})\bigr|^2 \\ &= |A_+|^2 \sum_{k=1}^{\mathcal{N}}\sum_{l=1}^{\mathcal{N}} \int \mathrm{d}^3 r_1 \cdots \int \mathrm{d}^3 r_{\mathcal{N}}\, \overline{\varphi(\mathbf{r}_k)}\,\overline{\chi(\not{\mathbf{r}}_k)}\,\varphi(\mathbf{r}_l)\,\chi(\not{\mathbf{r}}_l)\,, \end{aligned} \tag{4.7.24}$$

où nous avons, à la physicienne, interverti sans scrupules les $\mathcal{N}$ intégrations et la double sommation (ce qui, au surplus, se justifie sans mal). Ici intervient de façon capitale la localisation de φ dans D, et de χ dans D' (ou plutôt dans $(D')^{\mathcal{N}-1}$). Considérons par exemple l'intégrale

$$I_{12} := \int \mathrm{d}^3 r_1 \cdots \int \mathrm{d}^3 r_{\mathcal{N}}\, \overline{\varphi(\mathbf{r}_1)}\,\overline{\chi(\not{\mathbf{r}}_1)}\,\varphi(\mathbf{r}_2)\,\chi(\not{\mathbf{r}}_2)\,. \tag{4.7.25}$$

L'intégrand dépend de $\mathbf{r}_1$ par le produit $\overline{\varphi(\mathbf{r}_1)}\,\chi(\not{\mathbf{r}}_2)$; or $\varphi(\mathbf{r}_1) = 0$ dès que $\mathbf{r}_1$ est hors de D, et $\chi(\mathbf{r}_2) = 0$ dès que $\mathbf{r}_2$ est hors de D'. Puisque D et D' sont disjoints ($D \cap D' = \emptyset$), $\overline{\varphi(\mathbf{r}_1)}\,\chi(\not{\mathbf{r}}_2) = 0$, et l'intégrale (4.7.25) est nulle. Il en va de même de tous les termes non-diagonaux I_{kl} de la double somme (4.7.24). Les $\mathcal{N}$ termes diagonaux en revanche fournissent des contributions du type

$$\begin{aligned} I_{11} &:= \int \mathrm{d}^3 r_1 \cdots \int \mathrm{d}^3 r_{\mathcal{N}}\, \overline{\varphi(\mathbf{r}_1)}\,\overline{\chi(\not{\mathbf{r}}_1)}\,\varphi(\mathbf{r}_1)\,\chi(\not{\mathbf{r}}_1) \\ &= \biggl(\int \mathrm{d}^3 r_1\, \bigl|\varphi(\mathbf{r}_1)\bigr|^2\biggr)\biggl(\int \mathrm{d}^3 r_2 \cdots \int \mathrm{d}^3 r_{\mathcal{N}}\, \bigl|\chi(\not{\mathbf{r}}_1)\bigr|^2\biggr)\,. \end{aligned} \tag{4.7.26}$$

Mais, puisque φ et χ respectivement sont normalisées, on obtient simplement

$$I_{11} = 1 \tag{4.7.27}$$

et finalement

$$A_+ = \mathcal{N}^{-1/2}\,. \tag{4.7.28}$$

Après ces préliminaires, considérons une propriété locale dans D d'un boson, autrement dit, une grandeur physique qui n'est non-nulle que pour un boson localisé dans D : ce peut-être, par exemple, la position moyenne mesurée *dans le laboratoire* (voir exercice **4.44**). Considérons plus simplement encore, la probabilité de localisation d'un boson dans une région Δ incluse dans le domaine D. D'après les considérations de la section A, cette probabilité, pour le système à $\mathcal{N}$ bosons considéré, va s'écrire, en généralisant l'expression (4.7.6) :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(?\in\Delta\subset D) = &\int_\Delta \mathrm{d}^3 r_1 \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3 r_2 \cdots \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3 r_{\mathcal{N}}\, |\Phi_+|^2 \\ &+ \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3 r_1 \int_\Delta \mathrm{d}^3 r_2 \cdots \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3 r_{\mathcal{N}}\, |\Phi_+|^2 \\ &+ \cdots \\ &+ \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3 r_1 \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3 r_2 \ldots \int_\Delta \mathrm{d}^3 r_{\mathcal{N}}\, |\Phi_+|^2\,. \end{aligned} \tag{4.7.29}$$

Aucune soustraction pour comptage superfétatoire n'est nécessaire, puisque la fonction Φ_+ s'annule dès que deux de ses arguments appartiennent à Δ, en vertu de la caractérisation donnée plus haut de φ et de χ. Le calcul est simple, et assez répétitif par rapport au précédent. Considérons le premier terme de la somme (4.7.29), soit :

$$J_1 := \mathcal{N}^{-1} \sum_k \sum_l \int_\Delta \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2 \cdots \int \mathrm{d}^3 r_{\mathcal{N}}\, \overline{\varphi(\mathbf{r}_k)}\, \overline{\chi(\mathbf{r}_k)}\, \varphi(\mathbf{r}_l)\, \chi(\mathbf{r}_l)\,. \quad (4.7.30)$$

Puisque l'intégration sur $\mathbf{r}_1$ est restreinte à la région $\Delta \subset D$, le seul des $\mathcal{N}^2$ termes de la somme à être non-nul est celui contenant le produit $\overline{\varphi(\mathbf{r}_1)}\, \varphi(\mathbf{r}_1)$. On a simplement :

$$\begin{aligned} J_1 &= \mathcal{N}^{-1} \int_\Delta \mathrm{d}^3 r_1 \left|\varphi(\mathbf{r}_1)\right|^2 \int \mathrm{d}^3 r_2 \cdots \int \mathrm{d}^3 r_{\mathcal{N}} \left|\chi(\mathbf{r}_1)\right|^2 \\ &= \mathcal{N}^{-1} \int_\Delta \mathrm{d}^3 r_1 \left|\varphi(\mathbf{r}_1)\right|^2 , \end{aligned} \quad (4.7.31)$$

en vertu de la normalisation de χ, tout comme lors du passage à (4.7.27). Il en va exactement de même pour tous les termes de (4.7.29), si bien que, en définitive :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(? \in \Delta) &= \mathcal{N}\left(\mathcal{N}^{-1} \int_\Delta \mathrm{d}^3 r \left|\varphi(\mathbf{r})\right|^2 \right) \\ &= \int_\Delta \mathrm{d}^3 r \left|\varphi(\mathbf{r})\right|^2 . \end{aligned} \quad (4.7.32)$$

Autrement dit, la probabilité de localisation d'un boson dans la région locale Δ pour le système des $\mathcal{N}$ bosons se calcule exactement comme si l'on avait affaire à un boson isolé, de fonction d'onde φ. On peut oublier les états à $(\mathcal{N}-1)$ bosons de fonction d'onde χ dans la mesure où leur localisation lointaine les rend systématiquement orthogonaux à l'état individuel de fonction d'onde φ. L'implexité du système global est réelle, sa vraie fonction d'onde est bien donnée par l'expression (4.7.23), mais il n'est heureusement pas nécessaire d'en tenir compte. Ce raisonnement s'étend sans difficulté au cas des fermions mais il vaut la peine de s'en convaincre en refaisant les calculs. Il se généralise aisément au cas d'un système de $\mathcal{N}$ quantons identiques caractérisé par un état à $\mathcal{N}_1 < \mathcal{N}$ quantons localisés dans un domaine D, et un état à $\mathcal{N}_2 = \mathcal{N} - \mathcal{N}_1$ quantons localisés dans un domaine disjoint D'. On peut donc traiter des systèmes locaux à 2, 3, etc., électrons en oubliant tous les autres. C'est bien ce qui permet, par exemple d'étudier un atome donné, avec ses Z électrons, en négligeant le reste des électrons de l'univers, et en particulier ceux des autres atomes — sauf si ces atomes sont trop proches pour que leurs domaines de localisation électronique soient disjoints : ce sont alors les molécules, ou les cristaux, qu'il faut considérer.

Exercices

4.1 À partir de la relation de commutation canonique (4.2.13), démontrer que $V(q) \coloneqq \exp(iqX)$ est l'opérateur unitaire des "translations en quantité de mouvement" en établissant la relation (4.2.17).

4.2 Établir la relation de Weyl (4.2.18),

$$V^{-1}(q)\,U^{-1}(a)\,V(q)\,U(a) = e^{-iaq}\,I\,,$$

entre les opérateurs unitaires $U(a) = \exp(iaP)$ et $V(q) = \exp(iqX)$. (Suggestion : partir de la relation (4.2.6) et exponentier ses deux membres.)

4.3 **a.** Calculer les commutateurs $[X, P^2]$ et $[X^2, P]$. Généraliser à $[X, P^n]$ et $[X^n, P]$.

b. Plus généralement, démontrer les relations de commutation

$$[X, f(P)] = i\,f'(P)\,,$$
$$[g(X), P] = i\,g'(X)\,.$$

c. Établir l'expression des commutateurs d'ordre n :

$$[X, [X, \dots [X, f(P)] \dots]] = i^n f^{(n)}(P)\,,$$
$$[[\dots [g(X), P], \dots P], P] = i^n g^{(n)}(X)\,.$$

4.4 On considère les trois opérateurs X^2P, XPX et PX^2 correspondant à l'expression classique x^2p.

a. Montrer qu'ils sont tous trois différents. Sont-ils hermitiques ?

b. Montrer que les deux opérateurs *hermitiques* $\frac{1}{2}(X^2P + PX^2)$ et XPX sont égaux.

c. En remplaçant P par une fonction quelconque $f(P)$, montrer que l'égalité constatée en **b** ne vaut plus.

4.5 En théorie quantique, comme en théorie classique, toute grandeur physique (à une dimension) est fonction des grandeurs position et quantité de mouvement. Soit une grandeur classique $A_{\rm c}(p, x)$. Cherchons à lui faire correspondre une grandeur quantique $A_{\rm q}(P, X)$. L'incompatibilité (non-commutativité) de P et X empêche de poser simplement $A_{\rm q}(P, X) = A_{\rm c}(P, X)$, expression ambiguë, non uniquement définie, comme l'a montré l'exercice **4.4**. On a donc besoin d'un "principe de correspondance" qui donne une expression unique, définie et cohérente à $A_{\rm q}$. On prétend souvent qu'un tel principe peut être fondé sur la structure algébrique de la mécanique classique fournie par le "crochet de Poisson", que nous allons définir, puis utiliser.

a. On définit le "crochet de Poisson" de deux grandeurs classiques $A_{\rm c}$ et $B_{\rm c}$ par l'expression

$$\{A_{\rm c}, B_{\rm c}\} \coloneqq \frac{\partial A_{\rm c}}{\partial x}\,\frac{\partial B_{\rm c}}{\partial p} - \frac{\partial A_{\rm c}}{\partial p}\,\frac{\partial B_{\rm c}}{\partial x}\,.$$

i) Montrer que, comme le commutateur de deux grandeurs quantiques, le crochet de Poisson de deux grandeurs classiques est bilinéaire, antisymétrique et satisfait l'identité de Jacobi (voir exercice **1.28**), soit

$$\{\{A_{\rm c}, B_{\rm c}\}, C_{\rm c}\} + \{\{B_{\rm c}, C_{\rm c}\}, A_{\rm c}\} + \{\{C_{\rm c}, A_{\rm c}\}, B_{\rm c}\} = 0\,.$$

ii) Calculer $\{x, p\}$, $\{x, f(p)\}$, $\{g(x), p\}$ et montrer que ces crochets reproduisent, à i près, la structure des commutateurs pour les opérateurs quantiques correspondants (voir exercice **4.3**).

On conjecture alors le principe de correspondance suivant, dû à Dirac,

$$C_{\rm c} = \{A_{\rm c}, B_{\rm c}\} \Rightarrow C_{\rm q} = -i[\![A_{\rm q}, B_{\rm q}]\!]\,,$$

dont on va montrer qu'il est... incohérent. Notons $\mathcal{Q}$ la règle de correspondance qui transforme la fonction $A_{\rm c}(x,p)$ en l'opérateur $A_{\rm q}(X,P)$:

$$A_{\rm q} = \mathcal{Q}(A_{\rm c})\,.$$

On supposera valables au départ les règles de correspondance élémentaires : $\mathcal{Q}(x^m) = X^m$, $\mathcal{Q}(p^n) = P^n$.

b. Calculer le crochet $\{x^m p^n, x^{m'} p^{n'}\}$.

c. À partir des crochets $\{x^2, p^n\}$ et $\{x^n, p^2\}$, utilisant le principe de correspondance, calculer $\mathcal{Q}(xp^k)$ et $\mathcal{Q}(x^l p)$.

d. Calculer maintenant $\mathcal{Q}(x^2p^2)$ de trois manières différentes, en utilisant les résultats de **c** :
i) à partir de $\{x^3, p^3\}$,
ii) à partir de $\{x^2p, xp^2\}$,
iii) à partir de $\{x^3p, p^2\}$,
et montrer que l'on obtient trois résultats différents, ce qui prouve l'incohérence du principe de correspondance fondé sur les crochets de Poisson.

D'autres règles de correspondance peuvent être imaginées, mais aucune n'est cohérente[10]. Cela montre seulement que la théorie quantique est *vraiment* différente de la théorie classique, au point que celle-ci ne peut servir de base à celle-là en toute généralité.

4.6 Devant l'échec du principe de correspondance selon Dirac, étudié dans le précédent exercice (**4.5**), explorons une autre voie, plus abstraite — mais non moins impraticable, on va le voir —, pour passer d'une grandeur physique classique $A_{\rm c}$ (fonction des grandeurs canoniques x et p) à la grandeur physique quantique $A_{\rm q}$ (opérateur à définir). Nous supposons, selon von Neumann, que la règle de correspondance $\mathcal{Q}$, telle que $A_{\rm q} = \mathcal{Q}(A_{\rm c})$, a les propriétés suivantes :
i) linéarité, $\mathcal{Q}(A_{\rm c} + B_{\rm c}) = \mathcal{Q}(A_{\rm c}) + \mathcal{Q}(B_{\rm c})$;
ii) cohérence fonctionnelle, $\mathcal{Q}\big[f(A_{\rm c})\big] = f\big[\mathcal{Q}(A_{\rm c})\big]$, pour une fonction f quelconque (en réalité, la suite n'utilisera que la fonction "carré", $f(A) := A^2$).
Nous notons $X = \mathcal{Q}(x)$ et $P = \mathcal{Q}(p)$ respectivement, les opérateurs position et quantité de mouvement, mais ne supposons encore rien sur leur nature et leur relation de commutation.

a. Montrer à partir de *i*) et *ii*), en utilisant l'identité $xp = \frac{1}{2}\big[(x+p)^2 - x^2 - p^2\big]$, que

$$\mathcal{Q}(xp) = \tfrac{1}{2}(XP + PX)\,,$$

et que l'application réitérée de ii) conduit à :

$$\mathcal{Q}(x^2p^2) \stackrel{?}{=} \tfrac{1}{4}(XP + PX)^2 =: \mathcal{Q}_1\,.$$

[10] L. Cohen, "Generalized Phase-Space Distribution Functions", *J. Math. Phys.* **7** (1966), 781 ; et "Joint Probability Distributions in Quantum Mechanics", dans *Contemporary Research in the Foundations and Philosophy of Quantum Theory*, C.A. Hooker ed. (D. Reidel, Dordrecht 1973, p. 66).

b. Mais on aurait aussi bien pu partir directement de $x^2p^2 = \frac{1}{2}\big[(x^2+p^2)^2 - x^4 - p^4\big]$. Montrer que l'application de *i*) et *ii*) conduit alors à

$$\mathcal{Q}(x^2p^2) \stackrel{?}{=} (\tfrac{1}{2}(X^2P^2 + P^2X^2) =: \mathcal{Q}_2 \,.$$

c. On note $C := [X,P]$. Établir la relation :

$$\mathcal{Q}_2 - \mathcal{Q}_1 = \tfrac{1}{4}\big([X,C]P - [P,C]X\big) + \tfrac{3}{4}C^2 \,.$$

En déduire que les hypothèses *i*) et *ii*) ci-dessus sont incompatibles avec la relation de commutation canonique, $C = iI$.

4.7 Montrer qu'un opérateur commutant avec les deux opérateurs canoniques X et P est nécessairement un multiple de l'identité.

4.8 Montrer que la distribution δ peut s'obtenir comme limite de fonctions usuelles. Considérer ainsi les limites :

$$i) \quad f_l(x) = \begin{cases} \dfrac{1}{l}\,, & 0 < x < l\,, \\ 0\,, & x < 0\,,\ x > l\,, \end{cases} \qquad l \to 0\,;$$

$$ii) \quad g_\alpha(x) = (\alpha/\pi)^{1/2}\, e^{-\alpha x^2}\,, \quad \alpha \to \infty\,.$$

4.9 On considère la fonction définie par $\varphi(x) = n$ dans le domaine $|x-n| < \frac{1}{2}|n|^{-\alpha}$, avec $n \in \mathbb{Z}^*$ et $\alpha > 0$, et par $\varphi(x) = 0$ ailleurs.

a. Esquisser son graphe.

b. Pour quelles valeurs de α est-elle de carré sommable ?

c. Calculer sa transformée de Fourier.

d. Pour quelles valeurs de α les dispersions ΔX et ΔP sont-elles finies ?

4.10 Vérifier directement l'hermiticité des opérateurs X (4.3.28) et P (4.3.33) dans la réalisation $\mathcal{H}_x$.

4.11 On définit l'opérateur parité par son action dans $\mathcal{H}_x$: $\mathfrak{P}\varphi(x) = \varphi(-x)$.

a. Montrer que $\mathfrak{P}$ est hermitique et unitaire et satisfait $\mathfrak{P}^2 = 1$. Quels sont ses valeurs et vecteurs propres ?

b. Comment agit $\mathfrak{P}$ dans $\mathcal{H}_p$?

c. Montrer que $\mathfrak{P}^{-1} X\, \mathfrak{P} = -X$, et $\mathfrak{P}^{-1} P\, \mathfrak{P} = -P$.

d. Montrer que $\mathfrak{P} = \mathcal{F}^2$, où $\mathcal{F}$ est la transformation de Fourier. En déduire les valeurs propres de $\mathcal{F}$ (voir aussi exercice **4.15**).

4.12 On a vu (exercice **3.2**) que l'opérateur anti-unitaire de renversement du temps agit dans la réalisation "x", c'est-à-dire dans l'espace des fonctions d'onde en position, suivant : $\mathfrak{T}\varphi(x) = \overline{\varphi(x)}$. Montrer que dans la réalisation "p", $\mathfrak{T}$ agit suivant $\mathfrak{T}\widehat{\varphi}(p) = \widehat{\varphi}(-p)$.

4.13 Soit $\varphi(x)$ la fonction d'onde d'un quanton. On définit la fonction de deux variables :

$$\mu(x,p) := \tfrac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y\, e^{-ipy}\, \overline{\varphi(x - \frac{y}{2})}\, \varphi(x + \frac{y}{2})\,.$$

Nous allons montrer que μ, appelée "distribution de Wigner-Moyal" est analogue (mais seulement analogue) à une densité de probabilité conjointe pour x et p, mais s'en distingue à certains égards.

a. Montrer que μ est réelle.

b. Montrer que la densité marginale $\rho(x) := \int \mathrm{d}p\, \mu(x,p)$ est bien la densité de probabilité en x.

c. Exprimer μ en terme de $\widehat{\varphi}$.

d. Montrer que la densité marginale $\sigma(p) := \int \mathrm{d}x\, \mu(x,p)$ est la densité de probabilité en p.

e. Calculer explicitement μ pour les deux cas :
i) $\varphi_0(x) = \pi^{-1/4}\, a^{-1/2}\, e^{-x^2/2a^2}$ (fonction d'onde gaussienne, voir (4.4.13)) ;
ii) $\varphi_1(x) = \sqrt{2}\, a^{-1} x\, \varphi_0(x)$ (vérifier que φ_1 est normée).
Dans le second cas, peut-on interpréter μ comme une densité de probabilité (est-elle toujours positive ?) ?

On peut introduire d'autres distributions conjointes en x et p, mais elles souffrent toutes du même défaut.

4.14 Vérifier que si les opérateurs (X_1, P_1) sont hermitiques et satisfont la relation de commutation canonique, il en va de même pour les opérateurs (X_2, P_2) unitairement reliés à (X_1, P_1) par (4.3.54).

4.15 Soient X et P deux opérateurs hermitiques dans $\mathcal{H}$ satisfaisant la relation de commutation canonique. On définit les opérateurs :

$$\begin{cases} X_\theta = \quad \cos\theta\, X + \sin\theta\, P\,, \\ P_\theta = -\sin\theta\, X + \cos\theta\, P\,. \end{cases}$$

a. Montrer que (X_θ, P_θ) sont également hermitiques et conjugués, et qu'il existe donc un opérateur unitaire U_θ tel que :

$$X_\theta = U_\theta^{-1} X\, U_\theta\,, \qquad P_\theta = U_\theta^{-1} P\, U_\theta\,.$$

b. Montrer que : $U_{\pi/2} = \mathcal{F}$, $U_{-\pi/2} = \mathcal{F}^{-1}$, $U_\pi = \mathcal{P}$ (voir exercice **4.11**).

c. Montrer que les opérateurs $\{U_\theta\}$ forment un groupe additif, qui possède donc un générateur, opérateur hermitique Γ tel que $U_\theta = \exp(i\theta\Gamma)$.

d. Calculer les commutateurs $[\Gamma, X]$ et $[\Gamma, P]$. En déduire que

$$\Gamma = \tfrac{1}{2}P^2 + \tfrac{1}{2}X^2\,.$$

4.16 Soient X et P deux opérateurs hermitiques satisfaisant la relation de commutation canonique. On définit les opérateurs obtenus par un changement d'échelle, ou dilatation :

$$\begin{cases} X_\lambda = \lambda X\,, \\ P_\lambda = \lambda^{-1} P\,, \end{cases} \qquad \lambda > 0\,.$$

a. Montrer que (X_λ, P_λ) est également une paire canonique et qu'il existe donc un opérateur de dilatation unitaire U_λ tel que

$$X_\lambda = U_\lambda^{-1} X\, U_\lambda\,, \qquad P_\lambda = U_\lambda^{-1} P\, U_\lambda\,.$$

b. Montrer que $U_\lambda\, U_{\lambda'} = U_{\lambda\lambda'}$.
À partir de cette propriété de groupe, posant $\lambda = e^\alpha$ ($\alpha \in \mathbb{R}$), montrer qu'il existe un générateur des dilatations, opérateur hermitique D tel que $U_\lambda = \exp(-i\alpha D)$.

c. Établir les relations de commutation

$$[D, X] = -iX\,,$$
$$[D, P] = +iP\,,$$

et en déduire l'expression du générateur :

$$D = \tfrac{1}{2}(XP + PX)\,.$$

4.17 Dans l'espace $\mathcal{H}_x$ des fonctions de carré sommable en x, on considère la transformation

$$\varphi(x) \to \varphi^{(\alpha)}(x) = e^{i\alpha(x)}\varphi(x)\,,$$

où α est une fonction réelle. Cette modification locale de la phase des fonctions d'onde est appelée "transformation de jauge".

a. Montrer que cette transformation est une opération unitaire $U^{(\alpha)}$ dans $\mathcal{H}_x$.

b. Soient X et P les réalisations standard dans $\mathcal{H}_x$. Montrer que la transformation $U^{(\alpha)}$ conduit à la réalisation

$$\begin{cases} X = x\,, \\ P = -i\,\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} + \alpha'(x)\,. \end{cases}$$

Vérifier l'hermiticité de ces opérateurs et leur relation de commutation. Quelle est le rapport de cette réalisation avec le cas où l'on aurait fait un choix de phase arbitraire dans (4.3.3) ?

c. Réciproquement, montrer que les transformations du type $(X,P) \to \big(X, P+f(X)\big)$ et $(X,P) \to \big(X+g(P), P\big)$ respectent la relation de commutation canonique, et indiquer par quelles transformations unitaires elles sont réalisées.

d. En va-t-il de même pour une transformation du type $(X,P) \to \big(X+g(P), P+f(X)\big)$?

4.18 Exprimer (formellement) en termes des opérateurs X et P les opérateurs suivant dans l'espace $\mathcal{H}_x$ (voir section 3G) :

a. $\varphi(x) \to f(x)\,\varphi'(x)$;

b. $\varphi(x) \to \int \mathrm{d}x'\,K(x-x')\,\varphi(x')$;

c. $\varphi(x) \to \varphi(\lambda x)$, $\lambda \in \mathbb{R}$.

4.19 Soit $\varphi(x)$ une fonction et $\widehat{\varphi}(p)$ sa transformée de Fourier. On apporte une petite perturbation locale à la fonction φ, autour d'un point x_0, conduisant à la fonction

$$\varphi_1(x) = \begin{cases} \varphi(x)\,, & \text{si } |x-x_0| > \varepsilon, \\ \varphi(x) + \delta\,, & \text{si } |x-x_0| < \varepsilon. \end{cases}$$

Calculer la transformée de Fourier $\widehat{\varphi}_1(p)$ et montrer qu'elle diffère de $\widehat{\varphi}(p)$ par une perturbation s'étendant à tout l'axe des p, lentement décroissante à l'infini et modulée avec une longueur caractéristique ε^{-1}.

4.20 La théorie des probabilités définit le coefficient de corrélation de deux variables aléatoires $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ à partir de leurs valeurs moyennes $\langle\mathcal{A}\rangle$ et $\langle\mathcal{B}\rangle$, de la valeur moyenne de leur produit $\langle\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$ et de leurs dispersions $\Delta\mathcal{A}$ et $\Delta\mathcal{B}$, par l'expression

$$r(\mathcal{A},\mathcal{B}) := \frac{\langle\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle - \langle\mathcal{A}\rangle\langle\mathcal{B}\rangle}{\Delta\mathcal{A}\,\Delta\mathcal{B}}\,.$$

Elle obéit à l'inégalité classique $|r(\mathcal{A},\mathcal{B})| \leq 1$. On souhaite étendre cette définition au cas de deux grandeurs quantiques A et B. Mais dans le cas général où elles sont incompatibles, on a $AB \neq BA$ et il est naturel de définir un "produit symétrique" selon

$$A * B := \tfrac{1}{2}(AB + BA) = \tfrac{1}{2}\{A,B\}\,,$$

où $\{A,B\}$ désigne l'anticommutateur. On pose alors :

$$r(A,B) := \frac{\langle A*B\rangle - \langle A\rangle\langle B\rangle}{\Delta A\;\Delta B}\,.$$

De l'inégalité de Heisenberg généralisée (exercice **1.34**) appliquée aux opérateurs X et P, déduire l'inégalité

$$\big|r(X,P)\big| \leq \sqrt{1-\Big(\frac{\hbar}{2\,\Delta X\,\Delta P}\Big)^2}$$

(où l'on a rétabli la constante quantique $\hbar$). L'incompatibilité de X et P réduit donc leur corrélation par rapport au cas classique. Ce résultat est conforme à l'idée que, mieux l'une des grandeurs est spécifiée, moins bien l'autre peut l'être, ce qui réduit la possibilité d'une forte corrélation (au sens classique) entre elles. Considérer le cas où l'inégalité de Heisenberg est saturée.

4.21 Expliciter le passage de l'inégalité (4.4.24) à l'inégalité (4.4.25).

4.22 Montrer que l'inégalité de Faris est saturée pour les seules fonctions d'onde de la forme

$$\varphi(x) = N e^{-\kappa|x|}\,.$$

4.23 Établir à partir de l'inégalité de Heisenberg locale (4.4.38) l'inégalité

$$\arcsin\sqrt{\mathcal{P}(<x_2)} - \arcsin\sqrt{\mathcal{P}(<x_1)} \leq (x_2-x_1)\,\Delta P\,.$$

En déduire que si la fonction d'onde φ est à support borné L_x (c'est-à-dire nulle en dehors d'un intervalle de mesure L_x), ce support ne peut pas être "trop petit" par suite d'une inégalité de type Heisenberg : $L_x\,\Delta P \geq \frac{\pi}{2}$.

4.24 Vérifier et commenter l'inégalité de Heisenberg locale (4.4.38) pour les fonctions d'onde :

a. $\varphi(x) = N\,e^{-\kappa|x|}$;

b. $\varphi(x) = N/\sqrt{x^2+a^2}$.

4.25 Établir, à partir de l'inégalité de Faris (4.4.25), l'inégalité

$$\big|\varphi(x)\big|^2 < \frac{2\,\Delta P\,\Delta X}{\big|x-\langle X\rangle\big|}\,.$$

4.26 On définit la "fonction d'autocorrélation" de la fonction d'onde en quantité de mouvement :

$$\Phi(q) \coloneqq \int \mathrm{d}p\,\overline{\hat\varphi(p)}\,\hat\varphi(p+q)\,.$$

a. Démontrer l'inégalité $\Phi(q) = \langle\exp(iqX)\rangle$.

b. En appliquant l'inégalité de Heisenberg locale (4.4.28) aux fonctions

$$\begin{cases} F_1(x) = \cos qx\,, \\ F_2(x) = \sin qx\,, \end{cases}$$

établir l'inégalité

$$\big|\Phi(q)\big|^2 \leq \left(1+\frac{q^2}{4\,(\Delta P)^2}\right)^{-1}.$$

c. Écrire l'inégalité homologue pour la fonction d'onde en position, et discuter le sens physique de ces deux inégalités.

4.27 On considère la fonction d'onde

$$\varphi(x) = \begin{cases} A\,, & \text{si } 0<x<a, \\ 0\,, & \text{si } x<0 \text{ ou } x>a. \end{cases}$$

a. Normalisant φ, calculer A.

b. Calculer $\langle X\rangle$, $\langle X^2\rangle$, ΔX, $\langle P\rangle$, $\langle P^2\rangle$, ΔP.

c. Calculer $\widehat{\varphi}(p)$ et vérifier les valeurs obtenues pour $\langle P\rangle$ et $\langle P^2\rangle$.

d. Calculer à partir de (4.4.48) les quantités d'information I_X (analytiquement) et I_P (numériquement). Vérifier l'inégalité d'Everett (4.4.49).

4.28 On considère les quantités d'information I_X et I_P (4.4.48). Montrer que sous l'effet de la dilatation $x \to x/\lambda$ ($\lambda > 1$), I_X décroît et I_P s'accroît de $\ln\lambda$.

4.29 Calculer les quantités d'information I_X et I_P (4.4.48) pour une fonction d'onde gaussienne et vérifier qu'elles saturent l'inégalité d'Everett (4.4.49) et l'inégalité (4.4.50).

4.30 Démontrer les relations de commutation (4.5.18) pour les composantes $R_n = \mathbf{R}\cdot\hat{\mathbf{n}}$ et $P_{n'} = \mathbf{P}\cdot\hat{\mathbf{n}}'$ de $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ sur deux axes quelconques de vecteurs unitaires $\hat{\mathbf{n}}$ et $\hat{\mathbf{n}}'$.

4.31 Établir la relation (4.5.44) donnant le profil Compton $J(p_z)$ en fonction de la densité radiale $\mu(p)$, à partir des définitions (4.5.42) et (4.5.43).

4.32 Soit un métal idéal pour lequel les électrons forment un gaz de Fermi parfait. La densité de probabilité en quantité de mouvement y est donc constante à l'intérieur de la surface de Fermi et nulle au dehors :

$$\sigma(\mathbf{p}) = \begin{cases} \text{Cte}\,, & \text{si } p < p_{\text{F}}, \\ 0\,, & \text{si } p > p_{\text{F}}. \end{cases}$$

Calculer le profil Compton correspondant $J(p_z)$ et montrer qu'il est donné par une parabole inversée délimitée par $|p_z| = p_{\text{F}}$.

4.33 On considère l'expérience de diffusion Compton sur un cristal de béryllium dont les résultats sont représentés par le profil Compton de la figure **4.6**.

a. Déduire de la position du maximum une valeur expérimentale de la constante quantique $\hbar$.

b. Tirer de la figure **4.6** une estimation de la quantité de mouvement p_{F} et de l'énergie ε_{F} du niveau de Fermi du béryllium.

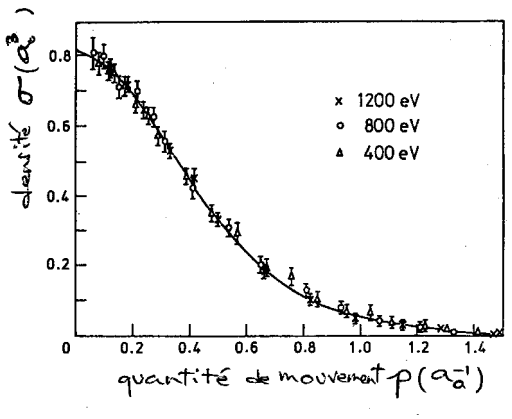
c. Utilisant le résultat de l'exercice **4.32**, analyser le profil Compton comme somme d'un profil parabolique dû aux électrons de conduction et d'un profil "atomique" que l'on dessinera. En déduire, par évaluation des aires correspondants respectivement à ces deux profils (voir (4.5.46)), le nombre d'électrons de conduction et d'électrons atomiques par atome.

4.34 Un faisceau d'électrons est utilisé pour ioniser une cible d'hydrogène suivant la réaction

$$e^- + \text{H} \to p + e^- + e^-\,.$$

La détection des deux électrons et la mesure de leurs quantités de mouvement permettent de remonter à celle de l'électron atomique initial et d'établir expérimentalement la densité de probabilité en quantité de mouvement de l'électron dans l'atome d'hydrogène. La figure ci-dessous (d'après I.E. McCarthy & E. Weigold, "A Real "Thought" Experiment for the Hydrogen Atom", *Am. J. Phys.* **51** (1983), 152) donne cette densité

$\sigma(p) = |\widehat{\varphi}(p)|^2$, où p est mesuré en unité $\hbar/a_0$ (a_0 étant le rayon de Bohr).



a. Vérifier que la formule $\sigma(p) = N\left(1 + a_0^2\, p^2\right)^{-4}$ permet de reproduire fidèlement les résultats expérimentaux, et calculer le coefficient de normalisation N.

b. Tenant pour acquis que la fonction d'onde en quantité de mouvement $\widehat{\varphi}(p)$ de l'électron est réelle, calculer sa fonction d'onde en position $\varphi(r)$ et la densité de probabilité $\rho(r)$, ainsi que la densité radiale $n(r) = 4\pi\, r^2 \rho(r)$. Dessiner les graphes des fonctions ρ et n.

4.35 Généraliser l'expression (4.7.7) au cas de la localisation de trois quantons dans trois domaines D, D', D''.

4.36 Soit un système de deux quantons unidimensionnels de fonction d'onde $\phi(x_1, x_2)$.

a. Exprimer la probabilité $\mathcal{P}(l)$ pour que la distance entre les deux quantons soit inférieure à l.

b. Faire le calcul explicite dans le cas où

$$\phi(x_1, x_2) = C\, e^{-\kappa(|x_1 - a| + |x_2 + a|)}\ .$$

(On calculera au préalable la constante de normalisation C.)

4.37 Démontrer la formule (4.7.10). Considérer les cas particuliers :
i) $\varphi = \psi$;
ii) $\varphi \perp \psi$.

4.38 Soit un système de deux quantons unidimensionnels non-identiques dont l'état est défini par les fonctions d'onde individuelles normalisées :

$$\varphi(x) = \sqrt{\kappa}\, e^{-\kappa|x|}\ , \qquad \psi(x) = \sqrt{\kappa}\, e^{-\kappa|x-a|}\ .$$

On considère la fonction d'onde la plus générale du système caractérisée par φ et ψ :

$$\phi(x_1, x_2) = \alpha\, \varphi(x_1)\, \psi(x_2) + \beta\, \psi(x_1)\, \varphi(x_2)\ .$$

a. Établir la relation entre α et β (avec a comme paramètre) qui exprime la normalisation de ϕ.

b. Calculer la valeur moyenne des positions $\langle X_1 \rangle_\phi$ et $\langle X_2 \rangle_\phi$ de chaque quanton et discuter leur dépendance par rapport à α (ou β). Considérer en particulier les cas-limites $\alpha = 0$, $\alpha = 1$, pour a fixé. Que se passe-t-il, dans le cas général, pour $a \to 0$ ou $a \to \infty$?

4.39 Soit un système de trois fermions identiques dans un état défini par trois états individuels de fonctions d'onde normalisées $\varphi^{(1)}$, $\varphi^{(2)}$ et $\varphi^{(3)}$.

a. Écrire et développer le déterminant de Slater définissant, à une constante de normalisation près, la fonction d'onde $\phi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$.

b. Calculer la constante de normalisation en termes des intégrales de recouvrement

$$Q_1 = \int \mathrm{d}^3 r \, \overline{\varphi^{(2)}(\mathbf{r})} \, \varphi^{(3)}(\mathbf{r}) \, ,$$

et Q_2, Q_3 analogues.

c. Expliciter ce calcul dans le cas où $\varphi^{(1)}$, $\varphi^{(2)}$ et $\varphi^{(3)}$ sont trois fonctions d'onde gaussiennes centrées sur les sommets d'un triangle équilatéral de côté a.

4.40 Calculer la constante de normalisation d'une fonction d'onde à $\mathcal{N}$ fermions donnée par le déterminant de Slater (4.7.20) en terme des produits scalaires $\int \mathrm{d}^3 r \, \overline{\varphi^{(i)}(\mathbf{r})} \, \varphi^{(j)}(\mathbf{r})$, supposés tous égaux et réels pour simplifier.

4.41 Soit un système de $\mathcal{N}$ bosons identiques, dans un état spécifié par $\mathcal{N}$ états individuels de fonctions d'onde $\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)}, \ldots, \varphi^{(\mathcal{N})}$. Sa fonction d'onde est donnée par le produit $\varphi^{(1)}\varphi^{(2)} \cdots \varphi^{(\mathcal{N})}$. On veut calculer la constante de normalisation A_+ dans le cas où les $\mathcal{N}$ fonctions d'onde $\varphi^{(n)}$ sont choisies parmi $\nu < \mathcal{N}$ fonctions d'onde individuelles orthogonales notées $\psi^{(k)}$, $k = 1, \ldots, \nu$. On note $\mathcal{N}_k$ le nombre d'occurences de la fonction $\psi^{(k)}$ dans l'ensemble des fonctions $\varphi^{(n)}$, avec $\mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_2 + \cdots + \mathcal{N}_\nu = \mathcal{N}$.

a. Se faire la main sur le cas $\mathcal{N} = 3$, $\mathcal{N}_1 = 2$, $\mathcal{N}_2 = 1$, autrement dit $\varphi^{(1)} = \varphi^{(2)} = \psi^{(1)}$, $\varphi^{(3)} = \psi^{(2)}$.

b. Traiter le cas général. Comparer les cas extrêmes $\nu = 1$ ($\mathcal{N}_1 = \mathcal{N}$, $\mathcal{N}_2 = \cdots = 0$) et $\nu = \mathcal{N}$ ($\mathcal{N}_1 = \mathcal{N}_2 = \cdots = \mathcal{N}_\mathcal{N} = 1$).

4.42 Soit un système de deux quantons unidimensionnels non-identiques ayant respectivement $\varphi(x_1)$ et $\psi(x_2)$ pour fonctions d'onde. On notera $\langle . \rangle_\varphi$ et $\langle . \rangle_\psi$ les valeurs moyennes de grandeurs relatives à un quanton dans les états de fonction d'onde φ et ψ respectivement. On s'intéresse à la distance entre les deux quantons, $L = X_2 - X_1$, notation abrégée pour désigner l'opérateur $L = I_1 \otimes X_2 - X_1 \otimes I_2$ dans l'espace de Hilbert du système composé.

a. Écrire la fonction d'onde $\phi(x_1, x_2)$ du système composé.

b. Calculer les valeurs moyennes $\langle L \rangle$ et $\langle L^2 \rangle$, et montrer que $(\Delta L)^2 = (\Delta_\varphi X)^2 + (\Delta_\psi X)^2$.

On considère maintenant un système de deux quantons identiques, caractérisé par les états individuels de fonctions d'onde φ et ψ.

c. Écrire les fonctions d'onde $\Phi_+(x_1, x_2)$ et $\Phi_-(x_1, x_2)$ pour le cas de deux bosons ou de deux fermions.

d. Calculer les valeurs moyennes $\langle L \rangle_+$ et $\langle L \rangle_-$ dans ces deux cas. Interpréter le résultat.

e. Calculer les valeurs moyennes $\langle L^2 \rangle_+$ et $\langle L^2 \rangle_-$, et les dispersions $\Delta_+ L$ et $\Delta_- L$.

f. Dans le cas simple où φ et ψ sont orthogonales, montrer que $\Delta_+ L < \Delta L < \Delta_- L$ et commenter ce résultat.

4.43 On s'intéresse à un système de deux quantons dans un puits de potentiel plat à une dimension, de profondeur infinie et de largeur a, soit $0 < x < a$.

a. Commencer par rappeler la valeur des énergies $\{ \varepsilon_n \mid n = 1, 2, \ldots \}$ et des fonctions d'onde $\{ \varphi_n(x) \mid n = 1, 2, \ldots \}$ des états stationnaires d'un quanton de masse m dans ce puits.

b. Pour deux quantons maintenant, déterminer les premiers niveaux d'énergie (on se limitera aux niveaux d'énergie inférieure ou égale à $20\,\varepsilon_1$), leur degré de dégénérescence et les fonctions correspondantes pour un système de :
— deux quantons non-identiques (supposés néanmoins de même masse) ;

— deux bosons identiques ;
— deux fermions identiques.
Commenter les résultats.

c. Calculer la probabilité de trouver les deux quantons à la fois dans la moitié gauche du potentiel, soit sur le segment $0 < x < a/2$, dans l'état fondamental d'un système de :
— deux quantons non-identiques ;
— deux bosons identiques ;
— deux fermions identiques.
Commenter les résultats.

d. Mêmes questions que **c** pour le premier état excité du système.

4.44 (Cet exercice utilise les résultats des exercices **4.38** et **4.42**.) On considère un "atome" unidimensionnel à un électron, centré au point $x = 0$. La fonction d'onde de l'électron est $\varphi(x) = \sqrt{\kappa}\, e^{-\kappa|x|}$.

a. Calculer la probabilité de présence de l'électron sur le segment $[-b, b]$.

Soient maintenant deux tels atomes centrés l'un en $x = 0$, l'autre en $x = d$.

b. Écrire la fonction d'onde $\Phi_-(x_1, x_2)$ du système des deux électrons.

c. Calculer la probabilité de présence d'*un* électron sur le segment $[-b, b]$ et la comparer au résultat du **a**.

4.45 Soit un système de $\mathcal{N}$ bosons identiques. On considère deux états du système, $|\Phi_+\rangle$ et $|\Phi'_+\rangle$ ainsi caractérisés : $|\Phi_+\rangle$ est spécifié par $\mathcal{N}$ états individuels du même type $|\varphi\rangle$, $|\Phi'_+\rangle$ est spécifié par $(\mathcal{N}-1)$ états individuels du même type $|\varphi\rangle$ et un état individuel différent $|\psi\rangle$.

a. Écrire les fonctions d'onde à $\mathcal{N}$ quantons des états $|\Phi_+\rangle$ et $|\Phi'_+\rangle$, convenablement normalisées. On posera $S = \langle\varphi|\psi\rangle$.

b. Calculer l'amplitude de transition $\langle\Phi'_+|\Phi_+\rangle$ et la probabilité de transition correspondante. Comment dépend-elle de $\mathcal{N}$?

c. En utilisant les résultats de l'exercice **4.41**, généraliser au cas où $|\Phi_+\rangle$ est spécifié par ν états $|\varphi\rangle$ et $(\mathcal{N}-\nu)$ états $|\psi\rangle$, et $|\Phi'_+\rangle$ par $(\nu+1)$ états $|\varphi\rangle$ et $(\mathcal{N}-\nu-1)$ états $|\psi\rangle$.

4.46 Pour préciser la notion de "grandeur locale" d'un quanton dans le cas unidimensionnel, on commence par définir le "projecteur de localisation sur le segment $[a, b]$", soit $\Pi_{[a,b]}$, par son action sur une fonction d'onde quelconque :

$$\Pi_{[a,b]}\,\varphi(x) = \begin{cases} \varphi(x)\,, & \text{si } a \le x \le b, \\ 0\,, & \text{si } x < a \text{ ou } x > b. \end{cases}$$

a. Montrer que $\Pi_{[a,b]}$ est bien un projecteur. À toute grandeur A du quanton, on associera alors sa "restriction locale à $[a, b]$", soit $A_{[a,b]}$, par :

$$A_{[a,b]} = \Pi_{[a,b]}\, A\, \Pi_{[a,b]}\,.$$

b. Dans le cas où A est une grandeur purement spatiale, $A = f(X)$, montrer que l'on peut écrire plus simplement

$$f(X)_{[a,b]} = f(X)\, \Pi_{[a,b]}\,.$$

Soit la fonction d'onde, centrée en $x = c$, $\varphi(x) = \sqrt{\kappa}\, e^{-\kappa|x-c|}$. On s'intéresse aux grandeurs locales de position et de quantité de mouvement, au voisinage de l'origine sur le segment $l := [-a, a]$, soient X_l et P_l.

c. Calculer les valeurs moyennes $\langle X_l\rangle$, $\langle X_l^2\rangle$, $\langle P_l\rangle$, $\langle P_l^2\rangle$ et les dispersions ΔX_l et ΔP_l, et discuter leur dépendance par rapport à c et a.

4.47 On considère un système de $\mathcal{N}$ fermions identiques à une dimension, sans interactions mutuelles, soumis à un potentiel commun. On note $\{\varphi_n(x),\ n = 1, 2, \ldots\}$ les fonctions d'onde individuelles des états stationnaires rangés par ordre croissant de leurs niveaux d'énergie (supposés discrets).

a. Exprimer à partir des fonctions d'onde $\{\varphi_n(x)\}$ la fonction d'onde $\Phi_-(x_1, x_2, \ldots, x_\mathcal{N})$ de l'état collectif, adéquatement normalisée. Quelle est la signification physique de $|\Phi_-(x_1, x_2, \ldots, x_\mathcal{N})|^2$?

b. Calculer à partir de Φ_- la densité de probabilité à *un* quanton $\rho_\mathcal{N}(x)$; en d'autres termes $\rho_\mathcal{N}(x)\,\mathrm{d}x$ est la probabilité de trouver *un* des $\mathcal{N}$ quantons dans l'intervalle $[x, x + \mathrm{d}x]$. On doit obtenir :

$$\rho_\mathcal{N}(x) = \tfrac{1}{\mathcal{N}} \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \big|\varphi_n(x)\big|^2 .$$

Interpréter physiquement ce résultat.

c. Calculer maintenant, toujours à partir de Φ_-, la densité de probabilité à deux quantons $\sigma_\mathcal{N}(x, x')$; en d'autres termes $\sigma_\mathcal{N}(x, x')\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}x'$ est la probabilité de trouver un des $\mathcal{N}$ quantons dans l'intervalle $[x, x + \mathrm{d}x]$ et un autre dans $[x', x' + \mathrm{d}x']$. On doit obtenir :

$$\sigma_\mathcal{N}(x, x') = C_\mathcal{N}\big[\rho_\mathcal{N}(x)\rho_\mathcal{N}(x') - \tau_\mathcal{N}(x, x')\big] ,$$

où $C_\mathcal{N}$ est une constante que l'on explicitera, et

$$\tau_\mathcal{N}(x, x') = \Big|\tfrac{1}{\mathcal{N}} \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \overline{\varphi_n(x)}\,\varphi_n(x')\Big|^2 .$$

Vérifier la cohérence du résultat en étudiant le comportement de $\sigma_\mathcal{N}(x, x')$ lorsque $|x - x'| \to 0$.

On applique ces résultats au cas de $\mathcal{N}$ fermions libres assignés à résidence sur un segment $[0, l]$ de longueur l, leurs fonctions d'onde obéissant aux conditions cycliques de Born-Von Kàrman :

$$\begin{cases} \varphi(0) = \varphi(l) , \\ \varphi'(0) = \varphi'(l) . \end{cases}$$

d. Rappeler la valeur des niveaux d'énergie et la forme des fonctions d'onde des états stationnaires individuels. Compte-tenu de la dégénérescence qui apparaît, il sera commode de noter $\{\,\varphi_k(x) \mid k = 0, \pm1, \pm2, \ldots\,\}$ ces fonctions d'onde.

e. Calculer les densités de probabilité à un et deux quantons, $\rho_\mathcal{N}(x)$ et $\sigma_\mathcal{N}(x, x')$, pour les cas $\mathcal{N} = 2$ et $\mathcal{N} = 3$.

f. On s'intéresse maintenant au cas général, mais on prendra, pour faciliter les calculs, un nombre impair de fermions, $\mathcal{N} = 2K+1$. Calculer l'énergie du niveau individuel le plus haut, ou "niveau de Fermi" E_F, et en déduire la valeur $p_\mathrm{F} = 2K\pi/l$ de la "quantité de mouvement de Fermi".

g. Calculer $\rho_\mathcal{N}(x)$ et $\sigma_\mathcal{N}(x, x')$ dans ce cas.

h. On considère un système *infini* de densité $\nu := \mathcal{N}/l$ finie, obtenu à la limite où $\mathcal{N} \to \infty$ et $l \to \infty$ de façon que ν reste constante. Quelle est, dans cette limite, la relation entre la densité ν et la quantité de mouvement de Fermi p_F ? Calculer la densité à deux quantons $\sigma_\infty(x, x')$.

i. On définit enfin la fonction de corrélation

$$w_\infty\big(|x - x'|\big) := \frac{\sigma_\infty(x, x')}{\rho_\infty(x)\,\rho_\infty(x')} .$$

L'étudier, la représenter graphiquement et commenter.

Chapitre 5

La dynamique du quanton (de Galilée à Schrödinger)

Nous allons dans ce chapitre étudier la dynamique des quantons, c'est-à-dire les lois générales qui régissent leur comportement dans l'espace-temps sous l'action de certaines "forces" ; les guillemets indiquent ici que le mot est à entendre en un sens vague : il s'agit précisément de lui donner un sens rigoureux. En nous appuyant sur les concepts de position et de quantité de mouvement élaborés dans le dernier chapitre, nous construirons, toujours en nous laissant guider par des principes de symétrie, la forme générale du hamiltonien d'un quanton ou d'un système de quantons. Ainsi prendra corps une théorie générale, dépassant le cadre purement phénoménologique et approximatif des systèmes d'ordre fini (ou discret) étudiés au chapitre 2.

1 L'invariance galiléenne

La structure de l'espace-temps s'exprime par l'invariance des lois de la physique par translations d'espace et de temps. Nous en avons vu les conséquences en théorie quantique aux chapitres 3 et 4. Mais il existe encore une autre classe de symétries spatio-temporelles de la plus grande importance. Elles traduisent le "principe de relativité" ou, plus précisément, l'identité des lois de la physique dans deux référentiels en mouvement relatif uniforme. Ce principe de relativité peut conduire à plusieurs théories de la relativité : celle de Galilée a dû céder la place à celle d'Einstein au début du siècle. Nous nous en tiendrons cependant à la théorie galiléenne de la relativité, dont la validité approximative est largement suffisante dans de nombreux domaines de la physique quantique. Elle conduit à la théorie quantique galiléenne (souvent et improprement dite "non-relativiste") qui reste à la base de la plupart des études de physique nucléaire, atomique, moléculaire, des solides, etc. La théorie quantique einsteinienne, nécessaire à l'étude de la physique nucléaire et des particules aux hautes énergies (ou d'effets fins en physique atomique), couronnée par les succès de l'électrodynamique quantique et autres théories quantiques des champs, pose néanmoins quelques problèmes conceptuels difficiles, non entièrement résolus à ce jour et dont nous dirons quelques mots en conclusion (section 8).

En mécanique classique, la relativité galiléenne est définie par l'invariance des lois de la physique sous l'effet de transformations du type

$$x' = x - vt \,, \tag{5.1.1}$$

opérant sur les coordonnées spatio-temporelles. La transformation (5.1.1) est dite "transformation de Galilée". Elle relie les descriptions d'un état du système physique étudié dans deux référentiels en mouvement relatif uniforme de vitesse constante v. Bien entendu, en théorie galiléenne de la relativité, le temps est considéré comme absolu, c'est-à-dire qu'il n'est pas affecté par un tel changement de référentiel et obéit à la loi de transformation triviale

$$t' = t \,. \tag{5.1.2}$$

On déduit immédiatement de (5.1.1) et (5.1.2) la loi de transformation qui relie la vitesse d'un mobile $\dot{x} := dx/dt$ dans le premier référentiel à sa vitesse $\dot{x}' = dx'/dt'$ dans le second :

$$\dot{x}' = \dot{x} - v \,. \tag{5.1.3}$$

C'est la loi galiléenne d'addition des vitesses. Soit enfin m la masse de l'objet ; la modification de sa vitesse sous l'effet de la transformation de Galilée modifie également sa quantité de mouvement $p = m\dot{x}$ qui devient ainsi dans le nouveau référentiel :

$$p' = p - mv \,. \tag{5.1.4}$$

Les propriétés de transformation expriment la structure intrinsèque de l'espace-temps, qui transcende la distinction entre théorie classique et théorie quantique. Nous supposons donc ces mêmes lois de transformation valables en théorie quantique, tout au moins une fois adaptées à la description formalisée des grandeurs physiques (par des opérateurs).

La transformation de Galilée (5.1.1) implique que $x' = x$ à l'instant $t = 0$. Cela veut dire que les deux référentiels (plus précisément : leurs origines spatiales) coïncident à l'instant $t = 0$. On peut, en fait, considérer des transformations plus générales, telles que

$$\begin{aligned} x' &= x - v(t - t_0) \\ &= x - vt + vt_0 \,, \end{aligned} \tag{5.1.5}$$

pour lesquelles les deux référentiels coïncident alors à un instant générique t_0. Ce type de transformations ne diffère de la transformation (5.1.1) que par une simple translation spatiale de longueur vt_0. On peut ainsi définir, à chaque instant, une "transformation de Galilée instantanée" : elle décrit la relation entre les descriptions du système étudié dans deux référentiels en mouvement uniforme l'un par rapport à l'autre, mais qui coïncident spatialement à l'instant considéré. Dans ces conditions, à cet instant, les coordonnées spatiales ne sont pas modifiées. Vitesse et quantité de mouvement, par contre, se transforment — indépendamment de l'instant t. Une transformation de Galilée instantanée de vitesse v est définie par les relations :

$$\begin{cases} x' = x \,, \\ \dot{x}' = \dot{x} - v \,, \\ p' = p - mv \,. \end{cases} \tag{5.1.6}$$

C'est ce type de transformation que nous allons considérer puisque, comme le montre la relation (5.1.1), ou (5.1.5), elle ne diffère d'une transformation de Galilée complète que par une translation de longueur $a = v(t - t_0)$ (voir exercice **5.1**).

2 Le générateur galiléen

A La représentation du groupe de Galilée

Le théorème de Wigner s'applique ici encore. Il permet d'affirmer que le groupe des transformations instantanées de Galilée, comme tout groupe d'invariance, en théorie quantique, est représenté par des opérateurs unitaires agissant dans l'espace de Hilbert des états. À chaque transformation de Galilée instantanée de vitesse v est ainsi associé un opérateur unitaire $U(v)$ et l'on a

$$U(v)\,U(v') = U(v + v')\,, \tag{5.2.1}$$

puisque v est le paramètre additif du groupe. On retrouve exactement la situation déjà étudiée pour l'évolution temporelle (chapitre 3) et les translations spatiales (chapitre 4). Comme dans ces deux cas, il existe un générateur du groupe de Galilée. Cet opérateur hermitique, noté G, est défini par :

$$U(v) = \exp(iGv)\,. \tag{5.2.2}$$

Comme tout opérateur agissant dans l'espace des états du quanton à une dimension, G s'exprime nécessairement en termes des opérateurs canoniques X et P (voir chapitre 4, section 3G). Nous allons le déterminer en invoquant les transformations galiléennes de ces deux opérateurs.

Tout comme nous l'avons fait pour les translations spatiales, nous supposons que les transformations galiléennes instantanées agissent sur les propriétés physiques d'un quanton de façon cohérente avec la structure de la mécanique classique. Plus précisément, nous exigeons que les valeurs moyennes de X et P dans un état u quelconque se transforment comme les grandeurs classiques homologues (5.1.6). Soit :

$$\begin{cases} \langle X\rangle_{u'} = \langle X\rangle_u\,, \\ \langle P\rangle_{u'} = \langle P\rangle_u - mv\,, \end{cases} \tag{5.2.3}$$

où m est la masse du quanton et u' est l'état transformé de Galilée de u :

$$u' = U(v)\,u\,. \tag{5.2.4}$$

Suivant la technique déjà utilisée (chapitre 4, section 2A), les relations (5.2.3) s'explicitent en

$$\begin{cases} \langle u|U^{-1}(v)\,X\,U(v)|u\rangle = \langle u|X|u\rangle\,, \\ \langle u|U^{-1}(v)\,P\,U(v)|u\rangle = \langle u|P|u\rangle - mv\,, \end{cases} \tag{5.2.5}$$

et entraînent donc les formules de transformation galiléenne pour les opérateurs X et P :

$$\begin{cases} U^{-1}(v)\,X\,U(v) = X\,, \\ U^{-1}(v)\,P\,U(v) = P - mvI\,. \end{cases} \tag{5.2.6}$$

On considère alors une transformation de Galilée infinitésimale, de vitesse δv. Le développement de l'opérateur unitaire $U(\delta v)$ s'écrit au premier ordre :

$$U(\delta v) = I + i\,G\,\delta v\,. \tag{5.2.7}$$

On déduit de (5.2.6) les relations de commutation :

$$\begin{cases} [G, X] = 0\,, \\ [G, P] = -imI\,. \end{cases} \tag{5.2.8}$$

Comme à l'habitude, les relations de commutation avec le générateur (ici G) correspondent aux propriétés de transformation unitaire (ici $U(v)$). On peut montrer que ces relations sont non seulement nécessaires, mais suffisantes, pour la validité des équations (5.2.6) (voir exercice **5.2**).

B L'expression canonique du générateur

On peut maintenant exprimer le générateur G à l'aide des opérateurs canoniques X et P. Puisque G commute avec X, il ne peut dépendre que de X. De plus, d'après (5.2.8), $-G/m$ satisfait avec P à la relation de commutation canonique, comme X. On en déduit que $G = -mX$. Reprenons un peu plus rigoureusement ce raisonnement. Posons :

$$\widetilde{G} := G + mX\,. \tag{5.2.9}$$

Alors, d'après (5.2.8) et la relation de commutation canonique (4.2.13), on obtient

$$\begin{cases} [\widetilde{G}, X] = 0\,, \\ [\widetilde{G}, P] = 0\,. \end{cases} \tag{5.2.10}$$

Il s'ensuit que $\widetilde{G}$ ne peut être qu'un opérateur multiple de l'identité :

$$\widetilde{G} = \gamma I\,. \tag{5.2.11}$$

Cela conduit à exprimer le générateur G lui-même sous la forme :

$$G = -mX + \gamma I\,. \tag{5.2.12}$$

Mais le nombre γ est arbitraire. En effet, (5.2.12) conduit à l'expression suivante pour la représentation unitaire du groupe de Galilée :

$$\begin{aligned} U(v) &= \exp\big[i(-mX + \gamma I)v\big] = \exp(-imXv)\,\exp(i\gamma vI) \\ &= e^{i\gamma v}\,\exp(-imXv)\,. \end{aligned} \tag{5.2.13}$$

Or l'on peut toujours redéfinir les opérateurs U au moyen d'un simple changement de phase (voir le cas similaire de l'évolution temporelle, exercice **3.10**) :

$$U(v) \to e^{-i\gamma v}\,U(v)\,. \tag{5.2.14}$$

Les nouveaux opérateurs sont encore unitaires et satisfont la loi du groupe. Dans leur action sur les vecteurs d'état, ils ne diffèrent des anciens que par une modification de la phase, sans conséquence physique. Nous adoptons la convention

la plus simple et représentons une transformation de Galilée instantanée par l'opérateur unitaire

$$U(v) = \exp(-imXv)\,, \tag{5.2.15}$$

de générateur

$$G = -mX\,, \tag{5.2.16}$$

où il ne faut pas oublier qu'est dissimulée la constante $\hbar$ (voir exercice **5.3**). On reconnaît ainsi dans les opérations unitaires de transformation galiléenne $U(v)$ (5.2.15) les opérateurs déjà introduits de "translations en quantité de mouvement" $V(q)$ (4.2.16) avec l'identification :

$$U(v) = V(-mv)\,. \tag{5.2.17}$$

3 Hamiltonien et potentiels

A L'opérateur vitesse

L'invariance galiléenne va maintenant jouer un rôle capital en nous permettant de caractériser la façon dont un quanton peut interagir avec son environnement — sa dynamique. Plus précisément, l'invariance galiléenne va imposer au hamiltonien une forme fonctionnelle très particulière, où l'interaction sera spécifiée par des fonctions potentiel, analogues à celles qui interviennent en mécanique classique — pour des raisons homologues d'ailleurs. Ce lien profond entre invariance galiléenne et dynamique a été mis en évidence originellement par J. M. Jauch.

Notons bien qu'il s'agit d'étudier un quanton en éventuelle interaction avec son environnement, et qui ne possède donc pas l'ensemble des invariances d'un quanton libre. En particulier, la présence d'un champ de forces variable brise certainement l'indifférence du quanton à sa position spatiale, c'est-à-dire que l'invariance par translation spatiale se perd. Observons cependant, dans le cas de la mécanique classique, que l'équation de Newton, soit $m\ddot{x} = F(x,t)$, qui n'est pas, en général, invariante sous une translation de temps ou d'espace, est invariante sous une transformation de Galilée instantanée (5.1.6). C'est en fait la réciproque de cette assertion que nous allons établir, dans une version plus abstraite et adaptée au cas quantique. Pour interpréter physiquement cette persistance de l'invariance galiléenne même en présence d'interaction, observons, dans le cas classique, qu'une transformation de Galilée instantanée, au moment précis où elle est effectuée ($t = t_0$ dans (5.1.5)), ne modifie pas la position du mobile, mais uniquement sa vitesse, qui se transforme *comme s'il était libre*. En d'autres termes, deux observateurs galiléens (en mouvement relatif uniforme), effectuant chacun, à un instant donné, une mesure de position et de vitesse sur la particule et comparant leurs résultats, ne peuvent en aucune manière savoir si la particule est soumise à des forces ou non. L'invariance galiléenne est plus profonde que les invariances par translation de temps ou d'espace, puisqu'elle subsiste, en un certain sens, même en présence d'interaction. Mais cela n'est vrai que pour des formes bien spécifiques d'interaction, que nous allons précisément construire à partir de cette condition.

Ayant défini l'opérateur unitaire $U(v)$ représentant la transformation de Galilée instantanée par son action sur les opérateurs canoniques X et P, nous pouvons maintenant obtenir les propriétés de transformation de n'importe quel

opérateur, puisqu'il s'exprime à partir de X et P. Après ces deux grandeurs canoniques, l'une des premières grandeurs auxquelles il est naturel de s'intéresser est la vitesse, puisque, comme en mécanique classique, ses propriétés reflèteront directement les effets des interactions du quanton. L'opérateur correspondant $\dot{X}$, qui fournit le taux d'évolution temporelle de la position, est défini, comme on l'a vu en (3.5.5) par

$$\dot{X} := i\,[H, X]\,. \tag{5.3.1}$$

Notons bien que la vitesse est étroitement liée au hamiltonien, et que toute propriété du premier de ces opérateurs se répercute donc sur le second. Nous demandons alors à la vitesse de se transformer "correctement" sous les transformations de Galilée. Autrement dit, nous supposons que la loi d'addition galiléenne de la vitesse classique est valable pour la valeur moyenne de la vitesse quantique. À l'instar de l'expression classique (5.1.6), on doit avoir :

$$\langle \dot{X} \rangle_{u'} = \langle \dot{X} \rangle_u - v\,, \tag{5.3.2}$$

où u' et u sont liés par $U(v)$, voir (5.2.4). La technique désormais habituelle fournit alors la propriété de transformation unitaire de $\dot{X}$:

$$U^{-1}(v)\,\dot{X}\,U(v) = \dot{X} - vI\,, \tag{5.3.3}$$

puis sa relation de commutation avec le générateur G de $U(v)$:

$$[G, \dot{X}] = -iI\,. \tag{5.3.4}$$

B L'expression canonique du hamiltonien

Cette condition limite fortement la classe des hamiltoniens possibles ; sa validité contraint en effet H, qui entre dans la définition de $\dot{X}$ d'après (5.3.1). Connaissant la forme $G = -mX$ du générateur galiléen, la relation de commutation (5.3.4) se réécrit

$$[m\dot{X}, X] = -iI\,. \tag{5.3.5}$$

On en déduit immédiatement la relation

$$[\tfrac{1}{2}m\dot{X}^2, X] = -i\dot{X} \tag{5.3.6}$$

(utiliser la formule (1.6.15)). En la comparant à la relation (5.3.1) qui définit $\dot{X}$, on voit que

$$[H - \tfrac{1}{2}m\dot{X}^2, X] = 0\,. \tag{5.3.7}$$

Il en résulte que l'opérateur $H - \frac{1}{2}m\dot{X}^2$, commutant avec X, n'est fonction que de X et non pas de P. Cette fonction dépend en toute généralité de l'instant t spécifiant la transformation de Galilée considérée, soit $V(X;t)$. Le hamiltonien s'écrit donc

$$H = \tfrac{1}{2}m\dot{X}^2 + V(X;t)\,. \tag{5.3.8}$$

L'hermiticité de H et de $\dot{X}$ exige celle de V. On obtient d'ores et déjà un résultat majeur. Le hamiltonien d'un quanton de masse m, son énergie, est somme d'un terme d'"énergie cinétique" $\frac{1}{2}m\dot{X}^2$ et d'un terme d'"énergie potentielle" V, comme en mécanique classique. Les guillemets soulignent ici l'abus

de langage tout naturel qui consiste à utiliser cette terminologie classique en théorie quantique.

Nous n'avons cependant résolu qu'à moitié notre problème puisque, pour exprimer H en fonction de X et P, il nous faut encore exprimer $\dot{X}$ en ces mêmes termes. Cela est fort aisé, puisque de la relation (5.3.5) et de la relation de commutation canonique (4.2.13), on tire, suivant la même méthode que ci-dessus,

$$\big[P - m\dot{X}, X\big] = 0\,. \tag{5.3.9}$$

À nouveau, l'opérateur $P - m\dot{X}$, commutant avec X, ne peut être fonction que de X. On écrit

$$P = m\dot{X} + A(X;t)\,, \tag{5.3.10}$$

où l'opérateur A est hermitique.

En comparant (5.3.10) et (5.3.8), on voit que la fonction A joue ainsi par rapport à P, le même rôle que V par rapport à H. Ce sont deux "fonctions de potentiel" ; V est appelé "potentiel scalaire" (parfois "potentiel" tout court, s'il n'y a pas risque de confusion) et A "potentiel vecteur". Le cas tridimensionnel en effet, implique une nature vectorielle pour A (voir section 6). À partir de (5.3.8) et (5.3.10) on peut exprimer enfin le hamiltonien H en fonction des opérateurs X et P :

$$H = \frac{1}{2m}\big[P - A(X;t)\big]^2 + V(X;t)\,. \tag{5.3.11}$$

À une seule dimension d'espace, on peut cependant montrer que le potentiel vecteur $A(X;t)$ n'a aucune signification physique (exercice **5.4**).

Bien entendu, l'expression des fonctions potentiel A et V dépend de la situation physique particulière que l'on étudie. On constate ainsi que l'expression de l'opérateur hamiltonien quantique H en termes des opérateurs canoniques X et P est formellement identique à l'expression de la fonction énergie classique en terme des variables x et p. C'est qu'en effet la structure algébrique des deux théories, du point de vue des principes d'invariance (translations d'espace et de temps, transformations de Galilée), est la même.

En résumé, nous avons montré que le hamiltonien (5.3.11), que l'on réécrira

$$H = \frac{1}{2m}P^2 - \frac{1}{2m}\big[A(X;t)\,P + P\,A(X;t)\big] + \frac{1}{2m}A^2(X;t) + V(X;t)\,, \tag{5.3.12}$$

est tout simplement une fonction quadratique de P, le coefficient de P^2, soit $1/2m$, étant constant. Cette expression permet de montrer que les valeurs moyennes $\langle X\rangle$ et $\langle P\rangle$ des opérateurs position et quantité de mouvement évoluent de façon similaire (mais non identique) à la position et à la quantité de mouvement d'une particule classique (exercice **5.5**). Nous allons explorer les conséquences de cette dépendance fonctionnelle bien particulière en commençant par le cas le plus simple.

4 Le quanton libre

A Le hamiltonien et les états stationnaires

On dira qu'un quanton est *libre* si son comportement ne dépend pas de sa localisation, autrement dit, si les translations spatio-temporelles n'affectent pas

sa dynamique. Cela veut dire encore que l'évolution du quanton ne doit pas être modifiée par une translation d'espace, et donc que le générateur de cette évolution, le hamiltonien, est laissé invariant par les opérateurs unitaires de translation, soit :

$$U^{-1}(a)\, H\, U(a) = H\,. \tag{5.4.1}$$

Se rappelant que

$$U(a) = \exp(iPa)\,, \tag{5.4.2}$$

on en déduit que le hamiltonien H et la quantité de mouvement P commutent :

$$\big[H, P\big] = 0\,. \tag{5.4.3}$$

Suivant un raisonnement déjà utilisé, il s'ensuit que H ne peut dépendre de la position X. Le potentiel V (nous oublions le "potentiel vecteur" A, superflu à une dimension) est alors constant, et le hamiltonien est simplement de la forme :

$$H = \frac{1}{2m}P^2 + V_0\,. \tag{5.4.4}$$

La constante réelle V_0 est d'ailleurs arbitraire (exercice **5.4**). On voit immédiatement que H commute avec P, ainsi d'ailleurs qu'avec $\dot{X} = P/m$. Cela implique que l'opérateur "accélération" $\ddot{X}$, défini naturellement par

$$\ddot{X} := i\,\big[H, \dot{X}\big]\,, \tag{5.4.5}$$

est nul, ce qui traduit en termes quantiques l'uniformité du mouvement.

Il est aisé maintenant de déterminer les états stationnaires. Puisque H et P commutent, ils ont une base commune d'états propres ; les états propres de P à un instant donné (mettons $t = 0$), soit $\{|p\rangle\}$ (nous utilisons la notation de Dirac), définis par

$$P|p\rangle = p|p\rangle\,, \tag{5.4.6}$$

sont bien d'après (5.4.4) états propres de H :

$$H|p\rangle = E_p|p\rangle\,, \tag{5.4.7}$$

où l'on a posé

$$E_p = \frac{p^2}{2m} + V_0\,. \tag{5.4.8}$$

Si l'on considère la dépendance en temps des états stationnaires $\big\{|p;t\rangle\big\}$, elle est gouvernée par l'équation d'évolution :

$$\begin{aligned} i\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|p;t\rangle &= H|p;t\rangle \\ &= E_p|p;t\rangle\,. \end{aligned} \tag{5.4.9}$$

On obtient donc l'évolution harmonique attendue :

$$|p;t\rangle = e^{-iE_pt}|p;0\rangle\,. \tag{5.4.10}$$

Enfin, l'amplitude de localisation de ces états stationnaires, soit $\langle x|p;t\rangle$ où $|x\rangle$ est un état propre de la position X, se calcule immédiatement :

$$\langle x|p;t\rangle = e^{-iE_pt}\langle x|p\rangle\,, \tag{5.4.11}$$

d'où, d'après le chapitre précédent,

$$\langle x|p;t\rangle = A\, e^{-iE_p t+ipx}\ . \tag{5.4.12}$$

Nous retrouvons bien les amplitudes de localisation du type "onde plane" que nous avions introduites de façon heuristique au chapitre 5 de *Rudiments*. Notons que cette forme des amplitudes est par avance compatible avec l'extension du formalisme quantique au cadre spatio-temporel einsteinien, puisque la phase fait intervenir ce qui sera alors interprété comme le produit scalaire minkowskien des quadrivecteurs énergie-impulsion et temps-espace. C'est la justification du choix de signe fait pour le générateur des translations spatiales au chapitre 4, section 1B.

B Irréductibilité et élémentarité

La description d'un quanton libre repose donc entièrement sur ses propriétés d'invariance. C'est ici l'invariance par le groupe de Galilée complet, défini comme comprenant les translations d'espace et de temps, aussi bien que les transformations de Galilée, qui exprime la "liberté" de la particule, c'est-à-dire son indépendance par rapport à toute "influence" (force, interaction...) localisée dans l'espace-temps. En termes théoriques, on dira que dans l'espace des états d'une particule libre, agit une représentation unitaire du groupe de Galilée. Cette représentation est entièrement spécifiée, une fois connus les générateurs (P, H, G) correspondant à ces sous-groupes naturels du groupe de Galilée. La représentation considérée ici n'est cependant pas quelconque et possède deux caractéristiques mathématiques de grande importance physique, irréductibilité et projectivité. Par irréductibilité, on entend que l'espace de Hilbert de la représentation ne possède pas de sous-espaces invariants sous toutes les transformations de la représentation du groupe. Cette propriété est due à la présence, parmi les générateurs de cette transformation, du couple canonique (X, P) (exercice **4.7**). L'irréductibilité de la représentation correspond au caractère "élémentaire" du quanton. En effet, pour une représentation réductible, l'espace de Hilbert se scinde en deux (ou plus) sous-espaces invariants, chacun étant alors lui-même espace de représentation du groupe : on "réduit" ainsi la représentation en une somme de représentations (irréductibles si le processus est mené jusqu'à son terme). Un système décrit par une représentation réductible, comme un système à deux quantons (voir section 7), montre une complexité intrinsèque. En effet, un tel système possèderait par exemple plusieurs états propres de la quantité de mouvement pour chaque valeur propre p : l'étiquette p ne suffirait pas à spécifier ses états stationnaires. Par contre, une représentation irréductible donne la description minimale, la plus simple possible, compatible avec l'invariance galiléenne. On associe donc l'irréductibilité à une notion d'*élémentarité*. Encore faut-il dire que cette élémentarité est de nature purement cinématique ; elle exprime la "simplicité" du système du seul point de vue de son comportement spatio-temporel. Elle n'exclut pas la possibilité d'une structure interne complexe révélée en étudiant le système "du dedans" (en le brisant par exemple), au lieu de considérer son mouvement "du dehors". La construction d'une notion dynamique d'élémentarité est l'un des problèmes les plus difficiles de la physique des "particules", qu'on n'ose justement plus dire "élémentaires".

C Projectivité et massivité

Pour expliciter l'autre aspect essentiel de la représentation du groupe de Galilée caractéristique du quanton libre, sa projectivité, écrivons les commutateurs de ses générateurs. À partir de leur expression en termes des opérateurs canoniques

$$\begin{cases} P\,, \\ H = \dfrac{1}{2m}P^2 + V_0\,, \\ G = -mX\,, \end{cases} \tag{5.4.13}$$

et de la relation de commutation canonique, on obtient :

$$\begin{cases} [H, P] = 0\,, \\ [G, H] = -iP\,, \\ [G, P] = -imI\,. \end{cases} \tag{5.4.14}$$

Chacune de ces relations a une double signification qu'il vaut la peine de rappeler.

a) La relation $[H, P] = 0$ exprime :

i) l'invariance de P par translation de temps, ce qu'on appellera "conservation de la quantité de mouvement" : un état propre de la quantité de mouvement est stationnaire ;

ii) l'invariance de H par translation d'espace, autrement dit, l'indifférence de l'évolution du quanton libre à l'égard de la position spatiale.

b) La relation $[G, H] = -iP$ exprime la non-commutation des transformations de Galilée et des translations dans le temps, déjà mentionnée ; on peut y lire :

i) les propriétés de transformation de l'énergie H par transformation de Galilée (voir exercice **5.6**) ;

ii) les propriétés de transformation du générateur galiléen G (et donc de la position $X = -G/m$) par translation de temps.

c) La relation $[G, P] = -imI$ exprime :

i) la propriété de transformation de G par translation, équivalente à celle de l'opérateur position X, conséquence de sa définition au chapitre 4 ;

ii) la propriété de transformation galiléenne de la quantité de mouvement (5.2.6), qui nous a servi à introduire G (voir exercice **5.6**).

Mais la relation de "non-commutation" $[G, P] = -imI$ pose un sérieux problème. En effet, du point de vue de la pure géométrie de l'espace-temps, c'est-à-dire en tant qu'éléments du groupe de Galilée, les transformations de Galilée ($x \to x - vt$) et les translations spatiales ($x \to x - a$) commutent ; on s'attendrait donc à obtenir $[G, P] = 0$ au lieu de $[G, P] = -imI$. Pour comprendre pourquoi les générateurs de la *représentation* du groupe ne commutent pas nécessairement, considérons la séquence d'opérations suivantes :

i) translation T_a ;

ii) transformation de Galilée Γ_v ;

iii) translation T_{-a} ;

iv) transformation de Galilée Γ_{-v}.

Le produit de ces quatre transformations, puisqu'elles commutent et que T_{-a}, Γ_{-v} sont respectivement inverses de T_a et Γ_v, donne l'identité du groupe de Galilée :

$$\Gamma_{-v} \circ T_{-a} \circ \Gamma_v \circ T_a = I\,. \tag{5.4.15}$$

Le produit des opérateurs unitaires correspondants, par contre, ne conduit *pas* à l'opérateur identité. En utilisant la propriété des opérateurs canoniques X et P (et le résultat de l'exercice **1.30c**), on voit en effet que :

$$\begin{aligned} U(v)\,U(a) &= \exp(iGv)\,\exp(iPa) \\ &= e^{imav/2}\,\exp(iGv + iPa)\,. \end{aligned} \tag{5.4.16}$$

De même :

$$U(-v)\,U(-a) = e^{imav/2}\,\exp(-iGv - iPa)\,, \tag{5.4.17}$$

et par conséquent

$$U(-v)\,U(-a)\,U(v)\,U(a) = e^{imav}I \tag{5.4.18}$$

— simple réécriture de la relation de Weyl (4.2.18). Autrement dit, on obtient l'opérateur identité *à une phase près*. Ainsi un vecteur d'état, sous la séquence d'opérations ci-dessus, voit-il sa phase changer. Naturellement, l'*état physique* n'en est pas modifié, et la description théorique est parfaitement cohérente.

Mais nous voyons que la représentation du groupe de Galilée utilisée pour décrire la particule libre n'est pas une "vraie" représentation, c'est seulement une *représentation à une phase près*, dite encore représentation *projective*. En toute rigueur, ce sont de telles représentations que doit utiliser la théorie quantique. L'irruption de facteurs de phase arbitraires se traduit par la nécessité de considérer des termes analogues à $-imI$ dans *toutes* les relations de commutation tirées de la loi du groupe d'invariance. Ainsi, alors que la structure du groupe de Galilée proprement dit implique pour ses générateurs les relations de commutation

$$\begin{cases} [H, P] = 0\,, \\ [G, H] = -iP\,, \\ [G, P] = 0\,, \end{cases} \tag{5.4.19}$$

pour une représentation projective en général, ces relations deviennent :

$$\begin{cases} [H, P] = -iqI\,, \\ [G, H] = -iP - inI\,, \\ [G, P] = -imI\,. \end{cases} \tag{5.4.20}$$

Cependant, toujours à cause du caractère projectif de la représentation, les générateurs ne sont définis qu'à l'addition d'un opérateur scalaire multiple de l'identité près. En effet, si l'on pose

$$P' = P + nI\,, \tag{5.4.21}$$

il est clair que :

$$\begin{aligned} U'(a) &= \exp(iP'a) \\ &= \exp(iPa + inaI) = e^{ina}\,\exp(iPa) \\ &= e^{ina}\,U(a)\,. \end{aligned} \tag{5.4.22}$$

Les opérateurs U' et U définissent la même opération puisqu'ils ont même action sur les *états* ; P' et P sont donc équivalents (on reconnaît un cas particulier de l'exercice **5.4**). En remplaçant P par P', on ramène donc la relation $[G, H] =$

$-iP - inI$ à sa forme $[G, H] = -iP$, sans toucher à $[G, P] = -imI$. Quant à $[H, P] = -iqI$, on remarque que, par un changement d'orientation (dans l'espace à une dimension), P change de signe mais non H. La relation $[H, P] = -iqI$ pour $q \neq 0$ n'est donc pas compatible avec l'isotropie de l'espace. Ainsi les relations (5.4.14) fournissent bien la forme la plus générale des relations de commutation pour une représentation *projective* du groupe de Galilée. De ce point de vue, la masse m, que nous avions introduite par la propriété (5.2.3) de transformation galiléenne de P apparaît en fait, avant toute interprétation physique, comme caractérisant la représentation projective du groupe de Galilée.

Ainsi, la projectivité de la représentation est liée à la massivité du quanton. Dans le cas $m = 0$ en effet, la discussion précédente serait sans objet : la représentation ne serait pas projective. Mais la notion de masse nulle ne trouve de sens que dans le cadre einsteinien.

D La règle de supersélection sur la masse galiléenne

La projectivité de la représentation du groupe de Galilée associée à un quanton de masse non-nulle n'est pas qu'une subtilité mathématique ; elle a une importante conséquence pour la description physique des quantons. Pour la comprendre, il faut nous placer dans un cadre plus général que celui adopté jusqu'ici, où nous avons supposé la masse donnée a priori comme un paramètre m caractérisant le système étudié. Mais en toute généralité, la masse est une grandeur physique parmi d'autres, et, à ce titre, doit être représentée par un opérateur hermitique M agissant dans l'espace des états du système. Cette grandeur, cependant, est invariante, tant par les translations de temps et d'espace que par les transformations de Galilée pures, ce qui veut dire que l'opérateur de masse commute avec les générateurs du groupe :

$$\begin{cases} [P, M] = 0 \,, \\ [H, M] = 0 \,, \\ [G, M] = 0 \,, \end{cases} \tag{5.4.23}$$

et intervient, en revanche dans les commutateurs de ces générateurs, exprimant comme on l'a vu, le caractère projectif de la représentation du groupe de Galilée :

$$\begin{cases} [H, P] = 0 \,, \\ [G, H] = -iP \,, \\ [G, P] = -iM \,. \end{cases} \tag{5.4.24}$$

Puisque l'opérateur de masse M commute avec tous les générateurs, une représentation projective irréductible du groupe correspondra à une valeur propre unique m, ce qui ramène les relations (5.4.24) à leur forme antérieure (5.4.14). Un quanton élémentaire galiléen est donc bien caractérisé par sa masse. Cependant, on pourrait croire utile, sinon même nécessaire, de s'intéresser à des systèmes plus complexes, présentant un spectre de masse, autrement dit, dont l'espace des états ne serait pas un espace propre de l'opérateur M ; dans cet espace, la masse possèderait alors plusieurs valeurs propres. Considérons le cas le plus simple, celui d'un système dont le spectre de masse consisterait en deux valeurs propres distinctes, m_1 et m_2, et intéressons-nous à un état obtenu en superposant un état u_1, appartenant au sous-espace propre de la masse correspondant à la

valeur m_1, et un état u_2, appartenant au sous-espace propre correspondant à la valeur m_2, soit $u := u_1 + u_2$. Appliquons à cet état la transformation identité sous la forme (5.4.15). Dans un sous-espace de masse m, cette transformation est représentée par l'opérateur unitaire (5.4.18), et n'entraîne qu'un changement de phase sans conséquence. Mais ici, le nouveau vecteur d'état u', transformé de u, prend la forme :

$$u' = e^{im_1av}\, u_1 + e^{im_2av}\, u_2. \tag{5.4.25}$$

Or, puisque nous avons supposé $m_1 \neq m_2$, les deux vecteurs u' et u ne diffèrent pas par un simple facteur de phase, de sorte que ces deux vecteurs ne sauraient décrire le même état physique. Il est donc impossible, en théorie galiléenne, de donner un sens à la superposition linéaire d'états de masses différentes, ou, plus généralement, à la notion de spectre de masse. C'est le principe de superposition lui-même qui rencontre ici une limite. Il existe des grandeurs physiques, dites "centrales" (on va immédiatement voir pourquoi) dont les états propres ne peuvent être superposés. Ou encore : tout état physique est nécessairement état propre de ces grandeurs centrales. L'espace de Hilbert est alors séparé en "secteurs" indépendants, les sous-espaces propres des grandeurs centrales. Ces sous-espaces sont aussi dits "incohérents", la phase relative de deux vecteurs appartenant à deux secteurs différents ne pouvant être définie, puisque leur produit scalaire n'a aucun sens. Aucune grandeur physique ne peut connecter ces secteurs, ou encore, toute grandeur physique doit commuter avec les grandeurs centrales, qui appartiennent donc à ce qu'on appelle le "centre" de l'algèbre des grandeurs, d'où leur dénomination. En vérité, se manifeste ici une certaine gaucherie du formalisme hilbertien lui-même : comme tout formalisme, il a ses limitations ; elles peuvent être dépassées en adoptant un cadre mathématique plus abstrait, mais au détriment des facilités de manipulation technique qu'offre le formalisme hilbertien, auquel nous nous tenons donc.

Si les grandeurs physiques usuelles (énergie, quantité de mouvement, etc.) peuvent être conservées dans des conditions bien particulières (si et seulement si elles commutent avec le hamiltonien, ce qui n'est pas toujours le cas), les grandeurs centrales sont universellement conservées, car elle commutent toujours avec le hamiltonien. Elles obéissent donc à des "super-lois de conservation", couramment appelées "règles de supersélection" : on parle de règles de sélection lorsque certaines amplitudes de transition sont nulles en vertu de propriétés d'invariance qui assurent l'orthogonalité d'états particuliers ; ici, les amplitudes de transition entre états propres de grandeurs centrales sont toujours nulles pour des valeurs propres distinctes. Ainsi, la masse est "superconservée" en théorie galiléenne (règle de supersélection de Bargmann), ce qui veut dire qu'un système physique quel qu'il soit a une masse bien déterminée et constante. Ainsi ne sont permises que des réactions entre quantons qui ne modifient pas la masse totale : une transformation $A_1 + A_2 \to A'_1 + A'_2$ n'est possible que si $m_1 + m_2 = m'_1 + m'_2$ (le cas le plus courant étant celui où les quantons restent inchangés). Cette propriété de la masse est une particularité de la relativité galiléenne (qu'elle soit quantique ou classique) due au caractère assez singulier du groupe de Galilée, et ne se retrouve pas dans une théorie (quantique ou classique) einsteinienne plus générale, qui autorise des variations de masse — ce qui est évidemment nécessaire pour expliquer les phénomènes de réaction et de désintégration en physique des particules. Mais il existe d'autres règles de supersélection que celle de la masse galiléenne, de validité plus large et de grande importance, comme par

exemple celle qui régit le caractère entier ou demi-entier du moment angulaire (voir chapitre 7, section 5) ou la charge électrique (~~voir chapitre 11~~).

E L'évolution du quanton libre

L'étude de l'évolution temporelle du quanton libre, pour simple qu'elle soit et banale qu'elle puisse paraître, permet de mettre en évidence quelques propriétés essentielles. L'outillage formel dont nous disposons à présent nous permet d'aller au-delà des considérations qualitatives, donc fondamentales, présentées dans *Rudiments* (chapitre 5, section 4D, et exercice 5.23). L'évolution d'un état du quanton libre est engendrée par un hamiltonien du type (5.4.4) que l'on choisit au plus simple :

$$H = \frac{1}{2m} P^2 \,, \tag{5.4.26}$$

et les comportement des valeurs moyennes des grandeurs physiques dans un état au temps t sont donnés par l'expression (3.5.4).

Ainsi, pour la valeur moyenne de la quantité de mouvement, on a immédiatement :

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle P \rangle_t &= i \langle [H, P] \rangle_t \\ &= \frac{i}{2m} \langle [P^2, P] \rangle_t \\ &= 0 \,. \end{aligned} \tag{5.4.27}$$

La valeur moyenne de la quantité de mouvement du quanton libre est donc une constante du mouvement. En ce qui la concerne, l'indice t est superflu. Pour la valeur moyenne de la position, on a :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle X \rangle_t = \frac{i}{2m} \langle [P^2, X] \rangle_t \,. \tag{5.4.28}$$

Le commutateur s'explicite facilement à l'aide de l'identité remarquable (1.6.15), compte-tenu de la relation de commutation canonique (4.2.13) :

$$\begin{aligned} [P^2, X] &= P[P, X] + [P, X]P \\ &= -2iP \,, \end{aligned} \tag{5.4.29}$$

moyennant quoi il vient

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle X \rangle_t = \frac{1}{m} \langle P \rangle \,. \tag{5.4.30}$$

La position moyenne du quanton libre se meut donc à vitesse constante

$$v := \frac{\langle P \rangle}{m} \,, \tag{5.4.31}$$

et l'on a :

$$\langle X \rangle_t = vt + \langle X \rangle_0 \,. \tag{5.4.32}$$

Il n'y a bien sûr pas lieu d'être surpris des résultats (5.4.27) et (5.4.32), conséquences directes de l'invariance galiléenne et de la notion de quanton libre telle que nous l'avons introduite.

Passons à présent aux dispersions. Pour le taux de variation de la dispersion de la quantité de mouvement, on a

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\big(\Delta_t P\big)^2 &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,\langle (P-\langle P\rangle)^2\rangle_t \\ &= \frac{i}{2m}\langle [P^2,(P-\langle P\rangle)^2]\rangle_t\,,\end{aligned} \tag{5.4.33}$$

bien évidemment nul puisque P^2 commute avec toute fonction de P et avec le nombre $\langle P\rangle$:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\big(\Delta_t P\big)^2 = 0\,. \tag{5.4.34}$$

On a donc confirmation, si besoin était, que la dispersion de la quantité de mouvement est, elle aussi, une constante que l'on pourra se contenter de noter ΔP. Reste le cas de la dispersion de la position qui va s'avérer moins banal :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\big(\Delta_t X\big)^2 = \frac{i}{2m}\langle [P^2,(X-\langle X\rangle_t)^2]\rangle_t\,. \tag{5.4.35}$$

Le commutateur se réduit à

$$\begin{aligned}[P^2,(X-\langle X\rangle_t)^2] &= [P^2,X^2-2\langle X\rangle_t\,X+\langle X\rangle_t^2] \\ &= [P^2,X^2]-2\langle X\rangle_t\,[P^2,X] \\ &= X[P^2,X]+[P^2,X]X+4i\langle X\rangle_t\,P \\ &= -2i\big(XP+PX-2\langle X\rangle_t\,P\big)\,,\end{aligned} \tag{5.4.36}$$

pour donner

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\big(\Delta_t X\big)^2 = \frac{1}{m}\big(\langle XP+PX\rangle_t - 2\langle X\rangle_t\langle P\rangle\big)\,, \tag{5.4.37}$$

ce qui ne nous renseigne guère. On en apprend plus en calculant, toujours par la même méthode, la dérivée seconde :

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\big(\Delta_t X\big)^2 &= \frac{1}{m}\Big(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,\langle XP+PX\rangle_t - 2\langle P\rangle\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,\langle X\rangle_t\Big) \\ &= \frac{1}{m}\Big(\frac{i}{2m}\,\langle [P^2,XP+PX]\rangle_t - \frac{2}{m}\,\langle P\rangle^2\Big)\,.\end{aligned} \tag{5.4.38}$$

Le commutateur valant

$$\begin{aligned}[P^2,XP+PX] &= [P^2,XP]+[P^2,PX] \\ &= [P^2,X]P+P[P^2,X] \\ &= -4iP^2\,,\end{aligned} \tag{5.4.39}$$

on a finalement :

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\big(\Delta_t X\big)^2 &= \frac{2}{m^2}\,\big(\langle P^2\rangle - \langle P\rangle^2\big) \\ &= \frac{2}{m^2}\,\big(\Delta P\big)^2\,,\end{aligned} \tag{5.4.40}$$

et

$$\big(\Delta_t X\big)^2 = \frac{\big(\Delta P\big)^2}{m^2}\,t^2 + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\big(\Delta_t X\big)^2\Big|_0\,t + \big(\Delta_0 X\big)^2\,. \tag{5.4.41}$$

Au cours du temps, la dispersion en position, $\Delta_t X$, passe donc par un minimum (positif, nécessairement, et même supérieur ou égal à $1/(2\,\Delta P)$), puis augmente inexorablement, phénomène connu sous le nom d'*étalement du paquet d'onde*.

Ce comportement suggère immédiatement l'image d'une volée de cailloux distribués en position et en vitesse. La distribution en vitesse des cailloux libres reste évidemment constante au cours du temps, tandis que, en raison même de la distribution de leurs vitesses, leur dispersion spatiale croît. Cette image est même plus fidèle qu'elle pouvait sembler a priori car on peut aisément montrer que l'évolution temporelle de la dispersion spatiale des cailloux libres est donnée exactement par (5.4.41).

Les résultats (5.4.27), (5.4.32), (5.4.34) et (5.4.41) sont absolument généraux pour tout quanton libre, c'est-à-dire quel que soit son état, autrement dit sa fonction d'onde. Pour concrétiser ces idées, examinons plus en détail le cas d'un quanton libre dont la fonction d'onde, disons à l'instant $t = 0$, sature l'inégalité de Heisenberg. Cette fonction d'onde a été déterminée en (4.4.13) dans le cas d'un quanton au repos, et en (4.4.18) dans le cas d'un quanton en mouvement. À ce propos, nos toutes fraîches connaissances sur la transformation de Galilée nous expliquent en quoi ces deux expressions diffèrent. Propulser un quanton à la vitesse $v = p_0/m$, par rapport au repère, est équivalent à opérer une transformation de Galilée (passive, sur le repère) de paramètre $-v$, autrement dit, d'après (5.2.15), à faire agir l'opérateur $\exp(ip_0X)$ sur le vecteur d'état du quanton au repos, et donc à multiplier sa fonction d'onde en position par le facteur e^{ip_0x}. Quoi qu'il en soit, on a $\Delta_0 X\,\Delta P = 1/2$ et, puisque la dispersion en quantité de mouvement reste constante, $\Delta_t X\,\Delta P \geq 1/2$ en tout temps. La valeur $\Delta_0 X$ est donc le minimum de $\Delta_t X$, autrement dit :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,\big(\Delta_t X\big)^2\Big|_0 = 0\,. \tag{5.4.42}$$

L'expression (5.4.41) se réduit alors a

$$\big(\Delta_t X\big)^2 = \big(\Delta_0 X\big)^2\Big[1 + \Big(\frac{\Delta P}{m\,\Delta_0 X}\,t\Big)^2\Big] \tag{5.4.43}$$

et, compte-tenu des valeurs $\Delta_0 X$ et ΔP données par (4.4.16) :

$$\Delta_t X = \Delta_0 X\sqrt{1 + \Big(\frac{t}{2m(\Delta_0 X)^2}\Big)^2}\,. \tag{5.4.44}$$

Ainsi, plus le quanton libre est localisé ($\Delta_0 X$ petit), plus rapide est l'étalement de sa densité de probabilité en position. Prenons pour origine des positions la valeur moyenne de la position à l'instant $t = 0$, quand la dispersion en position est minimale et sature l'inégalité de Heisenberg. (Cela correspond à poser $x_0 = 0$ dans les expressions (4.4.17) et (4.4.18).) Si nous introduisons à présent la distance $d_t := |\langle X\rangle_t| = v|t|$ de déplacement de la valeur moyenne à l'instant t (en supposant $v > 0$) ainsi que la longueur d'onde de de Broglie $\lambda\!\!\!^{-} := \langle P\rangle^{-1} = 1/mv$ associée au quanton, la dispersion peut s'écrire

$$\Delta_t X = \Delta_0 X\sqrt{1 + \Big(\frac{d_t\lambda\!\!\!^{-}}{2(\Delta_0 X)^2}\Big)^2}\,. \tag{5.4.45}$$

L'expression (5.4.44) nous assure que l'effet d'étalement du paquet d'onde reste négligeable tant que $\Delta P\, t \ll m\, \Delta_0 X$, soit, en introduisant la dispersion de la vitesse : $\Delta v\, |t| \ll \Delta_0 X$, comme on pouvait maintenant s'y attendre. L'expression (5.4.45) fournit, quant à elle, une autre forme, équivalente, du même critère : $d_t \lambda \ll (\Delta_0 X)^2$. Remarquons enfin que cette même expression implique $\Delta_t X \geq (d_t \lambda)^{1/2}$ en tout temps.

5 Le quanton en interaction avec un champ extérieur

A Interprétation physique du hamiltonien d'interaction

Au vu du paragraphe précédent, on peut se demander quel est le sens du hamiltonien général

$$H = \frac{1}{2m}\, P^2 + V(X;t) \tag{5.5.1}$$

que fournit la seule hypothèse d'invariance galiléenne. (Comme nous l'avons indiqué, on peut oublier le potentiel vecteur ; par contre, nous indiquons explicitement que le potentiel scalaire peut dépendre du temps.) Le hamiltonien (5.5.1) ne commute pas avec la quantité de mouvement et n'est donc pas invariant par translation. Il ne peut donc représenter un quanton libre, le terme de potentiel traduit l'influence d'une "force" s'exerçant sur le quanton. Mais à la vérité une telle force ne peut être due qu'à l'interaction entre différents quantons. Quelle est donc la légitimité de nos considérations présentes qui concernent un quanton unique ? Nous verrons plus bas (section 7) comment décrire un système à N quantons, correspondant à la situation générale où chaque quanton interagit avec d'autres. Il se trouve que, dans nombre de cas, il est possible, lorsqu'on considère un quanton donné, de traiter l'action de tous les autres comme une influence "extérieure". Le comportement des autres quantons, en quelque sorte, affecte l'environnement du quanton considéré, on pourrait presque dire les propriétés de l'espace, cependant que son propre mouvement n'est pas censé réagir sur celui de ces autres quantons ; on peut penser, à titre d'exemple, aux électrons en interaction coulombienne avec les noyaux atomiques dans une molécule. Le problème complexe de l'évolution d'un système à plusieurs quantons est alors ramené à celui d'un quanton interagissant avec un potentiel $V(X;t)$ qui rend compte de l'influence effective de tous les autres quantons. C'est là une approximation, bien sûr, mais des plus fécondes.

B Les équations de Schrödinger

Face au hamiltonien (5.5.1), le problème premier est de déterminer ses états propres (états stationnaires) et ses valeurs propres (valeurs de l'énergie). C'est naturellement la relation de commutation canonique

$$[X, P] = iI \tag{5.5.2}$$

qui fait tout le problème, puisqu'elle implique que les deux termes du hamiltonien, l'énergie cinétique $T = P^2/2m$ et l'énergie potentielle $V(X;t)$, ne commutent pas. Il est parfois possible, pour certains potentiels V, nous le verrons

au chapitre 6, d'exploiter directement la relation (5.5.2) pour diagonaliser le hamiltonien (5.5.1) par des moyens purement algébriques. En général, cependant, la tâche est plus compliquée. La difficulté réside manifestement dans le terme potentiel ; la fonction V présentant une dépendance en X qui peut être compliquée, elle constitue le terme du hamiltonien H le plus difficile à manipuler. On conçoit alors l'intérêt de choisir une réalisation particulière de la paire canonique X et P, celle précisément où l'opérateur X prend l'expression la plus "simple". C'est la réalisation "x" où, l'espace de Hilbert étant celui des fonctions de carré sommable $\Phi(x;t)$ (ou "fonctions d'onde"), X devient un opérateur de multiplication et P de dérivation :

$$\begin{cases} X = x\,, \\ P = -i\dfrac{\partial}{\partial x}\,. \end{cases} \tag{5.5.3}$$

Nous notons la dérivation en x par le symbole de dérivation partielle $\partial/\partial x$ puisque nous allons devoir considérer aussi la dérivée temporelle de la fonction d'onde. L'opérateur H devient alors un opérateur différentiel du second ordre

$$H = -\frac{1}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x;t)\,, \tag{5.5.4}$$

le terme $V(X;t)$, hermitique, étant entendu comme opérateur de multiplication par la fonction réelle $V(x;t)$. On peut voir sur des exemples pourtant assez simples que le choix alternatif de la réalisation "p" (où P est multiplicatif et X dérivatif) conduit pour H à un opérateur intégral en général moins facile à manipuler (voir exercice **5.7**). On peut maintenant écrire l'*équation de Schrödinger dépendante du temps* à laquelle obéit la fonction d'onde $\Phi(x;t)$:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Phi(x;t) = -\frac{1}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Phi(x;t) + V(x;t)\,\Phi(x;t)\,. \tag{5.5.5}$$

Si le potentiel est une fonction purement spatiale $V(x)$, le hamiltonien est indépendant du temps. Considérons alors les états stationnaires avec leur dépendance en temps exponentielle, et posons

$$\Phi(x;t) = e^{-iEt}\varphi(x)\,. \tag{5.5.6}$$

La fonction d'onde indépendante du temps $\varphi(x)$ (amplitude de localisation) doit obéir à l'équation différentielle

$$-\frac{1}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2} + V(x)\,\varphi(x) = E\,\varphi(x)\,. \tag{5.5.7}$$

C'est l'*équation de Schrödinger indépendante du temps*. Il est intéressant d'analyser son comportement par rapport aux transformations de Galilée (exercices **5.8** et **5.9**). L'équation de Schrödinger est à considérer comme l'équation aux valeurs propres du hamiltonien. En effet, les fonctions d'ondes sont astreintes, pour les états liés en tout cas, à être de carré sommable :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\,\big|\varphi(x)\big|^2 = 1\,. \tag{5.5.8}$$

Cette normalisation, essentielle à l'interprétation probabiliste, sélectionne les valeurs propres de l'énergie comme on le verra en détail plus bas. La diagonalisation du hamiltonien H est ainsi ramenée à la résolution de l'équation différentielle (5.5.7) sous la condition (5.5.8) et s'effectue donc au moyen de techniques analytiques.

Le prochain chapitre sera entièrement consacré à des exemples de résolution de l'équation de Schrödinger (5.5.7) pour des potentiels particulièrement simples. Mais nous pouvons déjà justifier nos résultats antérieurs sur les potentiels constants par morceaux (*Rudiments*, chapitre 6). Soit par exemple $V(x) = V_0$ sur le segment $a < x < b$. On doit alors résoudre l'équation différentielle

$$-\frac{\varphi''}{2m} + (V_0 - E)\,\varphi = 0\,, \quad a < x < b\,. \tag{5.5.9}$$

La solution est, comme il se doit, une combinaison linéaire d'exponentielles :

$$\varphi(x) = A\,e^{ikx} + B\,e^{-ikx}\,, \quad a < x < b, \tag{5.5.10}$$

où l'on a posé

$$\frac{k^2}{2m} = E - V_0. \tag{5.5.11}$$

Bien entendu, si $E < V_0$, k est imaginaire pur et les exponentielles sont réelles. Les fonctions d'onde sont bien celles que nous avions introduites au chapitre 6 de *Rudiments*. Reste à justifier les conditions de continuité que nous avions imposées pour raccorder les solutions du type (5.5.10) à la frontière entre deux zones de potentiel constant.

C Les conditions de continuité

Considérons en toute généralité un potentiel $V(x)$ continu par morceaux et borné. Nous admettons donc qu'il puisse présenter des discontinuités localisées, pourvu qu'elles soient finies (les potentiels constants par morceaux rentrent évidemment dans ce cadre). Envisageons d'abord le cas simple où la fonction d'onde reste bornée, en tout cas quant à son module dont le carré fournit la densité de probabilité de localisation. Dans ces conditions, intégrons l'équation de Schrödinger indépendante du temps (5.5.7) au voisinage d'un point quelconque x_0, sur l'intervalle $[x_0 - \varepsilon, x_0 + \varepsilon]$. Il vient :

$$-\frac{1}{2m}\big[\varphi'(x_0+\epsilon) - \varphi'(x_0-\epsilon)\big] + \int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} \mathrm{d}x\,\big[V(x) - E\big]\varphi(x) = 0\,. \tag{5.5.12}$$

Les fonctions V et φ étant bornées, l'intégrale figurant dans cette expression s'annule lorsque $\varepsilon \to 0$, de sorte que :

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\big[\varphi'(x_0+\varepsilon) - \varphi'(x_0-\varepsilon)\big] = 0\,. \tag{5.5.13}$$

Ainsi donc la dérivée de la fonction d'onde est-elle continue, même aux points de discontinuités du potentiel — pourvu qu'il reste borné (on verra au chapitre suivant une situation différente). Il en résulte immédiatement que la fonction d'onde φ, primitive d'une fonction continue, est elle-même continue. Le cas de fonctions d'onde non-bornées, envisagé dans l'exercice **5.11**, ne présente pas d'intérêt physique.

Cette propriété de continuité (5.5.13) complète les résultats de la sous-section précédente et donne une base rigoureuse au traitement des potentiels constants par morceaux de *Rudiments*, chapitre 6. (Voir une généralisation de ces conditions pour une masse variable dans l'exercice **5.12**.)

D Non-dégénérescence, réalité, parité

Réécrivons l'équation de Schrödinger indépendante du temps sous la forme

$$\varphi''(x) = 2m\big[V(x) - E\big]\varphi(x)\,, \tag{5.5.14}$$

et envisageons l'éventualité de deux fonctions d'onde, φ_1 et φ_2, solutions de cette équation associées à la même valeur propre E. On en déduit immédiatement :

$$\varphi_1(x)\,\varphi_2''(x) - \varphi_2(x)\,\varphi_1''(x) = 0\,, \tag{5.5.15}$$

en tout point x. Dans la mesure où le potentiel $V(x)$ est continu par morceaux et borné, la dérivée de la fonction d'onde est continue, et l'on a, en intégrant (5.5.15) :

$$\varphi_1(x)\,\varphi_2'(x) - \varphi_2(x)\,\varphi_1'(x) = \text{constante}\,. \tag{5.5.16}$$

(Les cas de potentiels infinis tels que puits carré infini, oscillateur harmonique, potentiel delta, potentiel coulombien, etc. exigeront chacun une étude spécifique, sans difficulté.) Lorsque les fonctions d'onde sont de carré sommable (états liés), elles tendent vers zéro (ainsi que leurs dérivées) lorsque $|x| \to \infty$, et la constante est nulle. Il s'ensuit que les fonctions φ_1 et φ_2 ont même dérivée logarithmique. Elles ne diffèrent donc que par un facteur constant et représentent un seul et même état. Autrement dit : les énergies des états liés d'un quanton unidimensionnel, dans un potentiel continu par morceaux et borné, sont non dégénérées ; une valeur propre, un état.

Dans ces mêmes conditions, la phase d'une fonction d'onde d'état lié est nécessairement constante, sinon les parties réelle et imaginaire de la fonction d'onde seraient deux solutions indépendantes associées à la même énergie. On peut donc décider, en général, que les fonctions d'onde des états liés sont réelles. Cette conclusion ne vaut, bien entendu, que pour les états liés. On verra ci-dessous que pour les états de diffusion, la dégénérescence de l'énergie est d'ordre deux.

Considérons enfin le cas où le potentiel, continu par morceaux et borné rappelons-le, est pair : $V(-x) = V(x)$ pour tout x. Si $\varphi(x)$ est solution de (5.5.7), alors $\varphi(-x)$ est aussi solution, avec la même valeur propre. Il en va de même pour leurs combinaisons $\varphi(x) \pm \varphi(-x)$, respectivement paire ou impaire, mais l'une d'entre elles est nécessairement nulle car il n'y a pas de dégénérescence. Une fonction propre d'état lié dans un potentiel pair est donc soit paire soit impaire.

E Étude qualitative des états stationnaires

Nous voudrions maintenant étudier de facon qualitative les solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (5.5.7). Nous nous intéressons au cas d'un puits de potentiel simple (figure **5.1**), c'est-à-dire d'un potentiel $V(x)$ présentant un minimum et tendant asymptotiquement vers une constante que l'on prendra pour origine des énergies : $V(\pm\infty) = 0$.

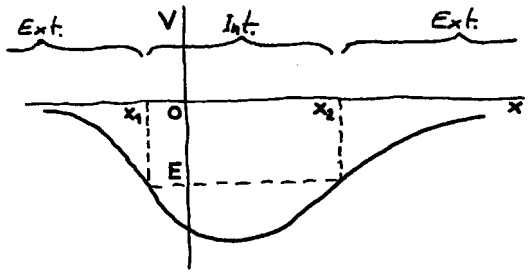


FIG. 5.1 – **Puits de potentiel**
Dans un puits de potentiel simple $V(x)$, une particule classique d'énergie E oscille entre les points x_1 et x_2 où sa vitesse s'annule. Ces points définissent deux régions extérieures ($x < x_1$ et $x > x_2$) et une région intérieure ($x_1 < x < x_2$), où la fonction d'onde quantique a des comportements qualitativement différents.

a) États liés

Étudions tout d'abord les états d'énergie $E < 0$. Trois régions sont à considérer, déterminées par les points x_1 et x_2 tels que $V(x_1) = V(x_2) = E$. Ces points sont les points de rebroussement classiques, limites du mouvement oscillatoire qu'une particule classique d'énergie E effectuerait dans le puits de potentiel V (en effet l'énergie cinétique s'annulant en x_1 et x_2, la particule y rebrousse chemin). Dans les régions "extérieures", $x < x_1$ et $x > x_2$, $E < V(x)$ et par conséquent, d'après (5.5.14), la dérivée seconde φ'' a le même signe que φ. En d'autres termes, le graphe de φ est convexe vu depuis l'axe des x. Il ne peut avoir que l'une des allures génériques illustrées par la figure **5.2a**. D'ailleurs, pour les grandes valeurs de $|x|$, où le potentiel V est négligeable, et posant

$$E = -\frac{\kappa^2}{2m}\,, \tag{5.5.17}$$

l'équation (5.5.14) prend la forme approximative

$$\varphi''(x) \simeq \kappa^2 \varphi(x)\,. \tag{5.5.18}$$

La solution générale de cette équation est une combinaison linéaire d'exponentielles du type $e^{\pm\kappa x}$ qui donne bien des graphes analogues à ceux de la figure **5.2a** — et ceux-là seulement. Au contraire, dans la région intérieure $x_1 < x < x_2$, on a $E > V(x)$, et φ'' est de signe opposé à celui de φ. Le graphe de φ tourne alors sa concavité vers l'axe et ne peut avoir qu'une allure du type illustré par la figure **5.2b**. De façon générale, φ aura un comportement oscillatoire. D'ailleurs, si dans la région intérieure le potentiel est à peu près constant, $V(x) \simeq V_0$, et si l'on pose

$$E - V_0 = \frac{k^2}{2m}\,, \tag{5.5.19}$$

l'équation de Schrödinger s'écrit

$$\varphi''(x) \simeq -k^2\,\varphi(x)\,, \tag{5.5.20}$$

et sa solution est bien de type sinusoïdal, en $\sin(kx + \alpha)$ (voir le traitement des puits plats dans *Rudiments*, chapitre 6). Reste alors à raccorder ces comportements aux points x_1 et x_2 — et à imposer la condition d'intégrabilité pour la densité de probabilité $\rho = |\varphi|^2$.

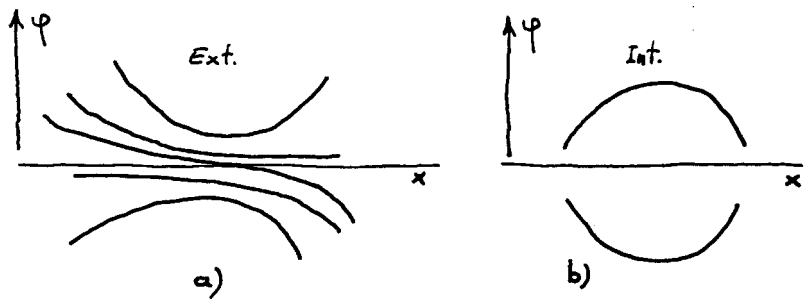


FIG. 5.2 – **Les comportements possibles de la fonction d'onde**
a) Dans les régions extérieures ($E < V(x)$), le graphe de la fonction d'onde est convexe par rapport à l'axe des x. En général, la fonction est exponentiellement croissante pour $x \to -\infty$ *et* $x \to +\infty$. Les fonctions s'annulant pour $x \to -\infty$ *ou* $x \to +\infty$ constituent des cas particuliers. Pour ne pas alourdir la figure, on n'a pas tracé les graphes symétriques (par rapport à l'axe) des trois centraux — ils sont tout aussi admissibles.
b) Dans la région intérieure ($E > V(x)$), le graphe est concave, et se compose d'arches de type sinusoïdal.

Considérons d'abord la région $x < x_1$. Le comportement à l'infini de φ, qui doit être de carré sommable, ne peut-être que celui d'une exponentielle tendant vers zéro pour $x \to -\infty$, asymptotiquement en $e^{\kappa x}$, d'où un graphe divergent tel celui de la figure **5.3a**. Au point $x = x_1$, la concavité du graphe se renverse,la fonction φ et sa dérivée φ' restant continues (d'après (5.5.14), $\varphi''(x_1) = 0$). La fonction φ montre alors un graphe oscillant (figure **5.3a**). Au point $x = x_2$, nouveau renversement de concavité, et le graphe prend alors l'une des allures de la figure **5.2a**. Point capital : en toute généralité, le graphe de type exponentiel de $\varphi(x)$ pour $x > x_2$ va "exploser" pour $x \to +\infty$, car pour assurer la continuité de φ et φ' en $x = x_2$, on aura besoin de la solution la plus générale, exponentiellement croissante. Ce n'est que dans des cas particuliers, c'est-à-dire pour certaines valeurs bien déterminées de l'énergie, que la fonction φ pour $x > x_2$ pourra coïncider avec une solution de type exponentiellement décroissante à l'infini (asymptotiquement en $e^{-\kappa x}$), et être donc de carré sommable (figure **5.3b**). On comprend ainsi que la condition de normalisation (φ de carré sommable) sélectionne certaines solutions de l'équation de Schrödinger, d'énergies discrètes : les valeurs propres de l'énergie. On peut voir les choses dans l'autre sens : partant d'une telle solution normalisable, d'énergie bien définie E, un léger accroissement ou abaissement d'énergie conduit nécessairement à une solution exponentiellement divergente pour $x \to \infty$ et donc inadmissible. Poursuivant ce raisonnement, on voit qu'en abaissant ou en accroissant suffisamment l'énergie, en revanche, on peut retomber sur une fonction d'onde normalisable qui aura respectivement perdu ou gagné une arche c'est-à-dire un zéro (figures **5.3c**–**d**).

Par ailleurs, la fonction d'onde de l'état fondamental ne s'annule pas, comme le montre un intéressant raisonnement. Supposons en effet que la fonction d'onde φ d'un état stationnaire présente un zéro (figure **5.4a**). L'énergie propre E de cet

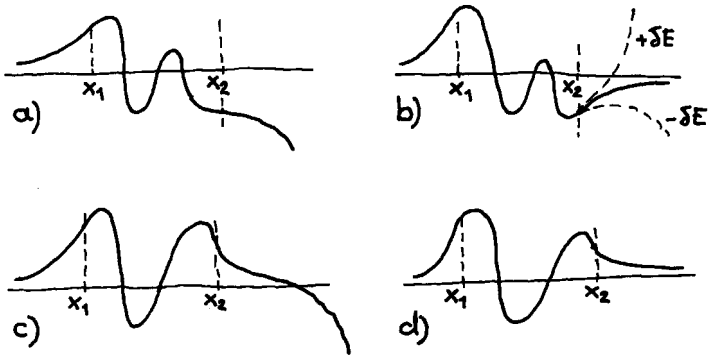


FIG. 5.3 – **Les solutions de l'équation de Schrödinger**
a) Pour une valeur quelconque de l'énergie, une solution de l'équation de Schrödinger s'annulant pour $x \to -\infty$, oscillant dans la région intermédiaire, a un comportement divergent pour $x \to +\infty$, et n'est donc pas une fonction d'onde physiquement admissible.
b) Ce n'est que pour des valeurs particulières de l'énergie (les valeurs propres) que la fonction d'onde s'annule pour $x \to +\infty$ comme pour $x \to -\infty$. Tout écart δE à cette valeur la fait "exploser" exponentiellement.
c) Si l'énergie E diminue, l'allure de la fonction se modifie (le zéro passant dans la région extérieure $x > x_2$) jusqu'à ce que...
d) ...l'on retrouve une vraie valeur propre telle que, le zéro étant "parti à l'infini", la fonction s'annule à nouveau pour $x \to +\infty$ et soit une "bonne" fonction d'onde — avec un zéro de moins, et une valeur plus basse de l'énergie.

état est donnée par la valeur moyenne du hamiltonien :

$$E = \langle H \rangle_\varphi = \frac{1}{2m} \int \mathrm{d}x \left[\varphi'(x)\right]^2 + \int \mathrm{d}x\, V(x) \left[\varphi(x)\right]^2. \tag{5.5.21}$$

Mais on obtient la même valeur moyenne en remplaçant la fonction d'onde φ par la fonction $\breve{\varphi} = |\varphi|$:

$$E = \langle H \rangle_{\breve{\varphi}} = \frac{1}{2m} \int \mathrm{d}x \left[\breve{\varphi}'(x)\right]^2 + \int \mathrm{d}x\, V(x) \left[\breve{\varphi}(x)\right]^2. \tag{5.5.22}$$

La fonction $\breve{\varphi}$ n'est pas une fonction d'onde admissible, puisqu'elle n'est pas, dans le cas générique, à dérivée continue. Mais considérons la "bonne" fonction d'onde $\breve{\varphi}$, obtenue en lissant le point anguleux de $\breve{\varphi}$ sur un petit intervalle Δ de largeur ε, de façon à ce que cette fonction $\breve{\varphi}$ ne s'annule plus (figure **5.4c**). Calculons alors la valeur moyenne du hamiltonien pour la fonction d'onde $\breve{\varphi}$. On voit que dans la région sensible Δ, la dérivée de $\breve{\varphi}$ passant par zéro, l'énergie cinétique T aura nécessairement une valeur moyenne plus faible pour $\breve{\varphi}$ que pour $\breve{\varphi}$, et donc pour φ, la différence étant d'ordre ε :

$$\langle T \rangle_\varphi - \langle T \rangle_{\breve{\varphi}} = \frac{1}{2m} \int \mathrm{d}x \left[\varphi'(x)\right]^2 - \frac{1}{2m} \int \mathrm{d}x \left[\breve{\varphi}'(x)\right]^2 = \mathrm{O}(\varepsilon) > 0\,. \tag{5.5.23}$$

En ce qui concerne l'énergie potentielle, la probabilité de localisation du quanton sur l'intervalle Δ étant très faible (puisque φ s'y annule), la différence entre les

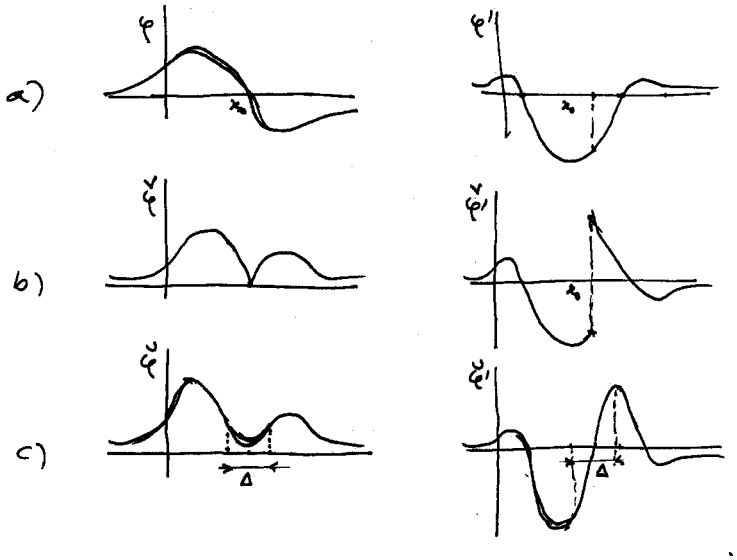


FIG. 5.4 – **Fonction d'onde du fondamental**

valeurs moyennes pour φ et pour $\breve{\varphi}$ sera beaucoup moins marquée. On peut montrer(exercice **5.14**) que :

$$\langle V\rangle_{\varphi} - \langle V\rangle_{\breve{\varphi}} = \int dx\, V(x)\big[\varphi(x)\big]^2 - \int dx\, V(x)\big[\breve{\varphi}(x)\big]^2 = \mathrm{O}(\varepsilon^3)\,. \qquad (5.5.24)$$

Ainsi, en passant de φ à $\breve{\varphi}$, l'effet essentiel est l'abaissement de l'énergie cinétique moyenne. Au total,

$$\langle H\rangle_{\varphi} - \langle H\rangle_{\breve{\varphi}} = \mathrm{O}(\varepsilon) > 0\,. \qquad (5.5.25)$$

En conséquence, on a

$$\langle H\rangle_{\breve{\varphi}} < \langle H\rangle_{\varphi} = E\,. \qquad (5.5.26)$$

Or la valeur moyenne d'une grandeur, quelle qu'elle soit, est nécessairement dans le domaine des valeurs prises par cette grandeur. Puisque la fonction d'onde $\breve{\varphi}$ fournit une valeur moyenne inférieure à la valeur propre E, c'est que celle-ci ne saurait être la plus basse, et que la fonction d'onde φ n'est pas celle de l'état fondamental.

En conclusion, les fonctions d'onde des états liés successifs rangés par ordre d'énergie croissante ont chacune un zéro de plus que la précédente, en partant du fondamental dont la fonction ne s'annule pas. On comprend donc que les fonctions d'onde des divers états liés ont un nombre de zéros égal à l'ordre du niveau considéré (figure **5.5**) : la fonction d'onde du premier état excité, φ_1, possède un zéro, etc. (voir pour des exemples particuliers d'équation de Schrödinger exactement soluble, et confirmant ces remarques, les exercices **5.15** et **5.16**). De telles considérations ne permettent pas, évidemment, de savoir combien d'états liés possède un puits de potentiel, ni même s'il en existe un seul, voir exercice **5.17**. On peut montrer cependant, avec ces arguments, que le niveau fondamental (et donc tous les autres) est toujours supérieur au minimum du potentiel : il n'y a pas d'état lié d'énergie partout inférieure au potentiel (exercice **5.18**). Notons enfin que, dans certains cas (heureusement non physiques), on peut trouver des états liés d'énergie positive (exercice **5.19**).

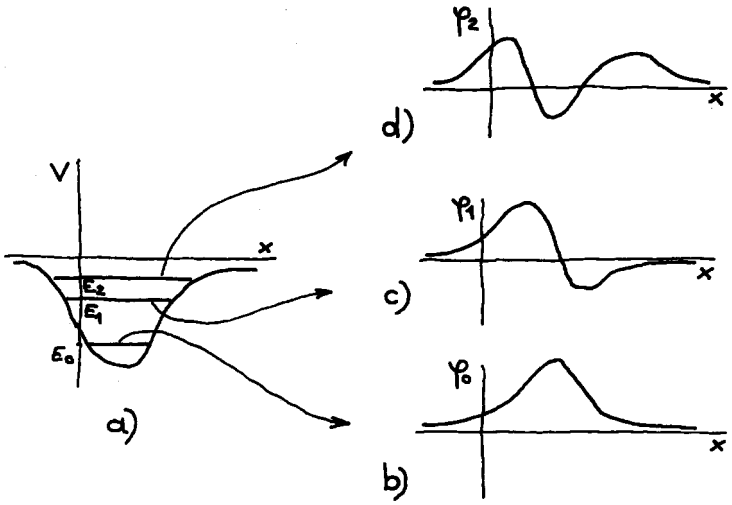


FIG. 5.5 – **Les fonctions d'onde des états stationnaires**
a) Dans un puits de potentiel donné,
b) la fonction d'onde φ_0 de l'état fondamental d'énergie E_0 ne s'annule pas,
c) celle du premier niveau excité E_1, soit φ_1, possède un zéro,
d) celle du deuxième niveau excité E_2, soit φ_2, possède deux zéros, etc.

b) États de diffusion

Supposons maintenant l'énergie positive, $E = p^2/2m$. Alors, la fonction d'onde φ est de type oscillatoire — sauf éventuellement dans la zone d'interaction où il pourrait se trouver que, sur des intervalles finis, l'on ait $V(x) > E$. En tout cas, dans les régions asymptotiques $x \to \pm\infty$ où le potentiel s'annule, la fonction d'onde est une combinaison linéaire de fonctions harmoniques e^{ipx} et e^{-ipx}, avec p positif, décrivant la propagation du quanton vers la droite ou la gauche respectivement. Ces fonctions d'onde ne peuvent être normalisées. Il n'y a pas ici de restriction sur l'énergie : toutes les valeurs $E > 0$ sont admissibles et donnent un spectre continu. Pour chaque valeur de l'énergie E, la possibilité d'une combinaison linéaire arbitraire des fonctions d'onde e^{ipx} et e^{-ipx} montre que l'espace vectoriel des états stationnaires de diffusion est de dimension 2, ou encore que ces états présentent une dégénérescence d'ordre 2. Plus précisément, la forme asymptotique à gauche de la fonction d'onde s'écrit

$$\varphi(x) = a_+ \, e^{ipx} + a_- \, e^{-ipx} \, , \quad x \to -\infty \, , \tag{5.5.27}$$

et sa forme asymptotique à droite

$$\varphi(x) = b_+ \, e^{ipx} + b_- \, e^{-ipx} \, , \quad x \to +\infty \, . \tag{5.5.28}$$

Les coefficients sont les amplitudes de probabilité (relatives) du quanton se propageant à gauche vers la droite (a_+) ou vers la gauche (a_-), ou à droite vers la droite (b_+) ou vers la gauche (b_-). On peut encore dire que (a_+, b_-) sont les amplitudes "entrantes" (depuis la gauche et depuis la droite respectivement), et (b_+, a_-) sont les amplitudes "sortantes" (vers la droite et vers la gauche respectivement).

La linéarité de l'équation de Schrödinger a pour conséquence que les amplitudes sortantes sont linéairement dépendantes des amplitudes sortantes. Il existe donc une matrice S telle que :

$$\begin{pmatrix} b_+ \\ a_- \end{pmatrix} = \mathsf{S} \begin{pmatrix} a_+ \\ b_- \end{pmatrix} . \tag{5.5.29}$$

Notons que pour un quanton libre (potentiel constant), on a $b_+ = a_+$ et $b_- = a_-$, de sorte que $\mathsf{S} = \mathrm{I}$. L'écart à l'unité de la matrice S caractérise donc le processus physique de diffusion. Les coefficients de S sont susceptibles d'une interprétation physique immédiate. Considérons la situation physique usuelle où les quantons ne proviennent que d'une source unique située, mettons, à l'infini à gauche. Dans ce cas l'amplitude entrante de droite est nulle : $b_- = 0$, et les coefficients b_+ et a_- décrivent la transmission et la réflexion du quanton, caractérisées par les amplitudes de transmission $\mathfrak{t} = b_+/a_+$ et de réflexion $\mathfrak{r} = a_-/a_+$. Dans la situation symétrique d'une source située à droite, on a $a_+ = 0$ et les amplitudes de transmission $\mathfrak{t}' = a_-/b_-$ et de réflexion $\mathfrak{r}' = b_+/b_-$. Autant dire que la matrice S s'écrit :

$$\mathsf{S} = \begin{pmatrix} \mathfrak{t} & \mathfrak{r}' \\ \mathfrak{r} & \mathfrak{t}' \end{pmatrix} . \tag{5.5.30}$$

Dans le cas général où le potentiel diffuseur n'est pas symétrique, il n'y a aucune raison a priori pour que la transmission du quanton soit aussi probable dans un sens que dans l'autre. Remarquablement, il en va pourtant ainsi comme un raisonnement très général le démontre. En effet, la conservation de la probabilité exige naturellement que :

$$|b_+|^2 + |a_-|^2 = |a_+|^2 + |b_-|^2 , \tag{5.5.31}$$

comme on peut le démontrer explicitement (exercice **5.22**). Il en résulte que la matrice S est unitaire :

$$\mathsf{S}\,\mathsf{S}^\dagger = \mathsf{S}^\dagger\,\mathsf{S} , \tag{5.5.32}$$

ce qui est sa propriété essentielle. Elle a pour conséquence que les vecteurs colonnes de la matrice S sont normés, soit $|\mathfrak{t}|^2 + |\mathfrak{r}|^2 = |\mathfrak{t}'|^2 + |\mathfrak{r}'|^2 = 1$ comme il est normal, mais aussi ses vecteurs lignes, soit $|\mathfrak{t}|^2 + |\mathfrak{r}'|^2 = |\mathfrak{t}'|^2 + |\mathfrak{r}|^2 = 1$. Il en résulte immédiatement que

$$|\mathfrak{t}|^2 = |\mathfrak{t}'|^2 , \qquad |\mathfrak{r}|^2 = |\mathfrak{r}'|^2 , \tag{5.5.33}$$

démontrant l'égalité des probabilités de transmission dans un sens et dans l'autre, de même que celle des probabilités de réflexion.

On peut encore préciser la forme de la matrice S et fixer les phases de ses coefficients. Il suffit de remarquer que l'équation de Schrödinger est réelle, et par conséquent, si $\varphi(x)$ en est solution, il en va de même pour $\overline{\varphi(x)}$. Ceci, au vu de (5.5.27) et (5.5.28), exige que les couples de coefficients $(\overline{a_-}, \overline{b_+})$ et $(\overline{b_-}, \overline{a_+})$ soient reliés entre eux comme (a_+, b_-) et (b_+, a_-) :

$$\overline{\begin{pmatrix} b_- \\ a_+ \end{pmatrix}} = \mathsf{S}\,\overline{\begin{pmatrix} a_- \\ b_+ \end{pmatrix}}, \qquad \text{soit encore } \begin{pmatrix} a_+ \\ b_- \end{pmatrix} = \overline{\mathsf{S}^{\mathsf{x}}} \begin{pmatrix} b_+ \\ a_- \end{pmatrix} , \tag{5.5.34}$$

où l'on a noté S^{x} la matrice obtenue à partir de S par l'échange de ses lignes et de ses colonnes respectivement (double symétrie par rapport aux deux diagonales),

soit :

$$\mathsf{S}^{\times} = \begin{pmatrix} \mathfrak{t}' & \mathfrak{r} \\ \mathfrak{r}' & \mathfrak{t} \end{pmatrix} . \tag{5.5.35}$$

Par comparaison de (5.5.34) avec (5.5.29), on aboutit à la condition $\mathsf{S}^{-1} = \overline{\mathsf{S}^{\times}}$, d'où l'égalité remarquable

$$\mathfrak{t}' = \mathfrak{t} . \tag{5.5.36}$$

Enfin, l'unitarité exige encore la relation suivante entre les amplitudes de réflexion :

$$\mathfrak{r}' = -\frac{\mathfrak{t}\,\overline{\mathfrak{r}}}{\overline{\mathfrak{t}}} . \tag{5.5.37}$$

Voir aussi les exercices **5.20** et **5.21**. Finalement, la matrice S s'écrit :

$$\mathsf{S} = \begin{pmatrix} \mathfrak{t} & -(\mathfrak{t}/\overline{\mathfrak{t}})\overline{\mathfrak{r}} \\ \mathfrak{r} & \mathfrak{t} \end{pmatrix} . \tag{5.5.38}$$

Pour certains problèmes, on s'intéresse plutôt à la relation entre les coefficients à droite (b_+, b_-) et à gauche (a_+, a_-). Cette relation, également linéaire, est caractérisée par une matrice de transfert M :

$$\begin{pmatrix} b_+ \\ b_- \end{pmatrix} = \mathsf{M} \begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix} . \tag{5.5.39}$$

Il est aisé de déterminer la matrice M à partir de la forme désormais connue (5.5.38) de S. Il vient :

$$\mathsf{M} = \begin{pmatrix} 1/\overline{\mathfrak{t}} & -\overline{\mathfrak{r}}/\overline{\mathfrak{t}} \\ -\mathfrak{r}/\mathfrak{t} & 1/\mathfrak{t} \end{pmatrix} . \tag{5.5.40}$$

Nous allons immédiatement en voir une application.

c) Potentiels périodiques et spectre de bande

Pour un quanton dans un puits de potentiel simple, le spectre d'énergie complet se compose d'un (éventuel) spectre discret — les niveaux d'énergie des états liés — et d'un spectre continu — la gamme infinie des énergies des états de diffusion. Une telle situation vaut en fait pour un potentiel quelconque, pourvu qu'il devienne constant à l'infini, c'est-à-dire que le quanton soit asymptotiquement libre. Mais il existe un cas de grand intérêt physique où cette condition n'est pas remplie, c'est celle d'un potentiel périodique, tel celui auquel est soumis un électron dans un réseau cristallin. Nous allons en considérer un modèle unidimensionnel pour en dégager les aspects essentiels. Le développement qui suit généralise les considérations de *Rudiments*, chapitre 6, section 7. Soit donc (figure **5.6**) un potentiel de période l, dont nous supposerons que le motif élémentaire est constant sur chaque période pour un intervalle de longueur d (éventuellement très petite, voire nulle). Nous prenons pour référence la valeur du potentiel sur ces intervalles, et supposons pour l'instant l'énergie positive, soit $E = p^2/2m$. Nous pouvons alors écrire la fonction d'onde sur le énième de ces intervalles, soit Δ_n, comme une combinaison de fonctions d'onde harmoniques $(e^{ipx},\ e^{-ipx})$ correspondant à une propagation de direction déterminée vers la droite et vers la gauche respectivement :

$$\varphi(x) = \phi^{(n)}(x) := a_+^{(n)} e^{ipx} + a_-^{(n)}\, e^{-ipx} , \quad x \in \Delta_n . \tag{5.5.41}$$

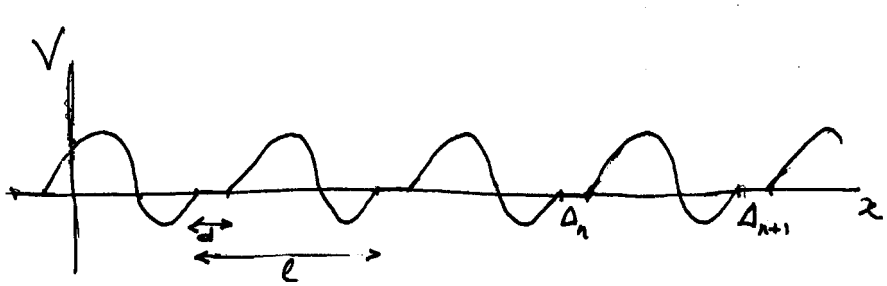


FIG. 5.6 – **Un potentiel périodique**

Sur l'intervalle homologue suivant, soit Δ_{n+1}, on a de même :

$$\varphi(x) = \phi^{(n+1)}(x) := a_+^{(n+1)} e^{ipx} + a_-^{(n+1)}\, e^{-ipx}\,, \quad x \in \Delta_{n+1}\,. \tag{5.5.42}$$

Les couples de coefficients $(a_+^{(n)}, a_-^{(n)})$ et $(a_+^{(n+1)}, a_-^{(n+1)})$ sont linéairement reliés par l'intermédiaire de la matrice de passage M correspondant au motif élémentaire du potentiel :

$$\begin{pmatrix} a_+^{(n+1)} \\ a_-^{(n+1)} \end{pmatrix} = \mathsf{M} \begin{pmatrix} a_+^{(n)} \\ a_-^{(n)} \end{pmatrix}. \tag{5.5.43}$$

Exploitons maintenant la périodicité du potentiel, c'est-à-dire l'invariance par une translation de longueur l (et tous ses multiples). En conformité avec les principes généraux (voir chapitre 3), cette invariance exige l'existence d'un opérateur unitaire de translation agissant dans l'espace à deux dimensions des états stationnaires d'énergie donnée. Un tel opérateur possède deux valeurs propres de module unité ; soit $e^{i\alpha}$ l'une d'entre elles. L'état propre correspondant est donc caractérisé par une fonction d'onde telle que

$$\varphi(x + l) = e^{i\alpha}\varphi(x)\,. \tag{5.5.44}$$

Appliquons cette condition aux intervalles de potentiel nul, Δ_{n+1} et Δ_n, soit :

$$\phi^{(n+1)}(x + l) = e^{i\alpha}\phi^{(n)}(x)\,. \tag{5.5.45}$$

Cette condition s'écrit encore, d'après (5.5.37) et (5.5.38) :

$$\begin{pmatrix} e^{ipl} a_+^{(n+1)} \\ e^{-ipl} a_-^{(n+1)} \end{pmatrix} = e^{i\alpha} \begin{pmatrix} a_+^{(n)} \\ a_-^{(n)} \end{pmatrix}. \tag{5.5.46}$$

En combinant (5.5.39) et (5.5.43), on définit alors la matrice de transfert $\widetilde{\mathsf{M}}$ modulée par la translation :

$$\widetilde{\mathsf{M}} := \begin{pmatrix} e^{ipl} & 0 \\ 0 & e^{-ipl} \end{pmatrix} \mathsf{M} = \begin{pmatrix} e^{ipl}/\overline{\mathfrak{t}} & -e^{ipl}\overline{\mathfrak{r}}/\overline{\mathfrak{t}} \\ -e^{-ipl}\mathfrak{r}/\mathfrak{t} & e^{-ipl}/\mathfrak{t} \end{pmatrix}, \tag{5.5.47}$$

qui permet d'écrire la condition (5.5.46) sous la forme :

$$\widetilde{\mathsf{M}} \begin{pmatrix} a_+^{(n)} \\ a_-^{(n)} \end{pmatrix} = e^{i\alpha} \begin{pmatrix} a_+^{(n)} \\ a_-^{(n)} \end{pmatrix}. \tag{5.5.48}$$

Autrement dit, la fonction d'onde invariante cherchée est définie sur Δ_n par des coefficients $(a_+^{(n)}, a_-^{(n)})$ qui correspondent à un vecteur propre de la matrice $\widetilde{\mathsf{M}}$ pour une valeur propre de module unité. Il est facile de vérifier que la matrice $\widetilde{\mathsf{M}}$ est bien diagonalisable (elle est normale) (exercice **5.23**). Puisque $\text{Dét}\widetilde{\mathsf{M}} = 1$, comme on s'en assure aisément compte tenu de la relation $|\mathfrak{r}|^2 + |\mathfrak{t}|^2 = 1$, ses deux valeurs propres ont l'unité pour produit. Deux cas sont possibles alors : les valeurs propres sont réelles, ou bien elles sont de module unité et complexes conjuguées. Dans ce dernier cas, celui qui nous intéresse d'après (5.5.45), la somme des valeurs propres, $e^{i\alpha}$ et $e^{-i\alpha}$, soit la trace de la matrice $\widetilde{\mathsf{M}}$, est nécessairement inférieure à 2. Nous aboutissons ainsi à l'expression $\cos\alpha = \mathcal{R}\text{e}(e^{-ipl}/\mathfrak{t})$, d'où la condition :

$$\left|\mathcal{R}\text{e}\Big(\frac{e^{-ipl}}{\mathfrak{t}}\Big)\right| < 1\,. \tag{5.5.49}$$

Cette fort esthétique inégalité relie les valeurs admissibles de p (dont dépend le coefficient de transmission $\mathfrak{t}$) aux propriétés du potentiel exprimées par l'amplitude de transmission de son motif élémentaire. Elle contraint les valeurs physiques de l'énergie — le spectre du hamiltonien — à se trouver dans certaines zones, ou "bandes".

La phase α prend un sens plus physique si l'on définit la grandeur :

$$\wp := \frac{\alpha}{l}\,. \tag{5.5.50}$$

Posant alors

$$\varphi(x) = e^{i\wp x}u(x)\,, \tag{5.5.51}$$

la condition de périodicité à une phase près (5.5.44) conduit à

$$u(x+l) = u(x)\,. \tag{5.5.52}$$

Nous retrouvons ainsi le théorème de Bloch, chapitre 4, section 6A. Les fonctions d'onde du type (5.5.51), produit d'un facteur de phase par une fonction présentant la périodicité du potentiel, sont appelées "fonctions de Bloch". Elles généralisent les fonctions d'onde harmoniques des quantons libres. Leur forme justifie l'appellation de "quasi-quantité de mouvement" pour la grandeur $\wp$, qui peut naturellement prendre, comme la phase α, deux valeurs opposées pour chaque valeur admissible de l'énergie, correspondant à la quasi-propagation du quanton dans l'une ou l'autre direction. Ici encore, la dégénérescence est d'ordre 2. Les deux fonctions de Bloch correspondantes fournissent une base dans l'espace des états stationnaires d'énergie E donnée.

On vérifie directement sur (5.5.49) que dans le cas d'un quanton libre, c'est-à-dire d'un potentiel constant, on a $\mathfrak{t} = 1$ et donc $\wp = p$. Plus généralement, l'inégalité (5.5.49) sera d'autant plus aisée à satisfaire que le module de l'amplitude $\mathfrak{t}$ sera grand, c'est-à-dire proche de l'unité. Les bandes d'énergie du potentiel périodique, traduisant la possibilité d'une propagation du quanton, se situeront donc au voisinage des valeurs de l'énergie correspondant à une transparence maximale du motif, ce qui est bien naturel. Il est possible enfin d'étendre cette analyse au cas des énergies négatives $E = -\kappa^2/2m$ par prolongement analytique aux valeurs imaginaires de p. On sait (*Rudiments*, chapitre 6, section 4) que l'amplitude de transmission présente des pôles, et donc son inverse des zéros pour les valeurs propres de l'énergie du spectre discret. C'est donc autour de

ces valeurs que l'inégalité qui prolonge (5.5.49) sera la plus aisée à satisfaire ; on s'attendra donc à trouver les bandes d'énergie permises au voisinage des énergies des états liés du motif du potentiel.

d) Formulation intégrale

Nous avons jusqu'ici considéré les fonctions d'onde des états stationnaires d'un quanton dans un potentiel V comme solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Cette équation différentielle peut être transformée en équation intégrale, formellement équivalente mais conceptuellement complémentaire. Pour un *état lié* d'énergie $E = -\kappa^2/2m < 0$ (on suppose comme d'habitude que le potentiel V s'annule à l'infini), la fonction d'onde obéit à l'équation intégrale *homogène* (exercice **5.24**)

$$\varphi(x) = -\frac{m}{\kappa} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y \, e^{-\kappa|x-y|} \, V(y) \, \varphi(y) \, , \tag{5.5.53}$$

que l'on peut encore écrire

$$(I - W_\kappa)\varphi = 0 \tag{5.5.54}$$

en définissant l'opérateur intégral W_κ :

$$(W_\kappa \varphi)(x) := -\frac{m}{\kappa} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y \, e^{-\kappa|x-y|} \, V(y) \, \varphi(y) \, . \tag{5.5.55}$$

À l'instar d'un système linéaire homogène d'ordre fini, l'équation intégrale (5.5.54) n'admet de solution non triviale que si l'opérateur $(I - W_\kappa)$ n'est pas inversible, ce qui contraint le paramètre κ à prendre certaines valeurs particulières, correspondant à autant de valeurs propres (discrètes) de l'énergie. Diverses propriétés des états stationnaires se lisent directement sur l'équation (5.5.53), en particulier le comportement asymptotique de leurs fonctions d'onde, au moins si le potentiel V décroît suffisamment vite à l'infini ; dans le cas simple où $V(x) = 0$ pour $|x| > c$, par exemple, on voit que l'on a rigoureusement $\varphi(x) = A \, e^{-\kappa|x|}$ dès que $|x| > c$.

Pour un *état de diffusion* d'énergie $E = p^2/2m > 0$, la fonction d'onde obéit en revanche à l'équation intégrale *inhomogène* (exercice **5.24**)

$$\varphi(x) = e^{ipx} + \frac{m}{ip} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y \, e^{ip|x-y|} \, V(y) \, \varphi(y) \, . \tag{5.5.56}$$

Le terme inhomogène e^{ipx} traduit l'existence d'une source asymptotique de quantons (ici en $x = -\infty$). Comme pour un système linéaire d'ordre fini, l'inhomogénéité permet l'existence de solutions pour toutes les valeurs du paramètre p et donc de l'énergie. Ici encore, les comportements asymptotiques de la fonction d'onde s'obtiennent directement à partir de l'équation (5.5.56).

6 Le quanton tridimensionnel

Généralisons maintenant les résultats précédents, obtenus pour un quanton dans un espace à une dimension, au cas tridimensionnel.

A Le générateur galiléen et le hamiltonien

Une transformation de Galilée à trois dimensions est paramétrée par un vecteur vitesse $\mathbf{v}$. Classiquement, elle agit sur la position $\mathbf{r}$, la vitesse $\dot{\mathbf{r}}$ et la quantité de mouvement $\mathbf{p}$ d'une particule suivant :

$$\begin{cases} \mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{v}t \,, \\ \dot{\mathbf{r}}' = \dot{\mathbf{r}} - \mathbf{v} \,, \\ \mathbf{p}' = \mathbf{p} - m\mathbf{v} \,. \end{cases} \tag{5.6.1}$$

Quantiquement, une telle transformation est représentée par un opérateur unitaire. L'ensemble des transformations de Galilée instantanées forme un groupe additif qui possède une représentation unitaire :

$$U(\mathbf{v}')\,U(\mathbf{v}) = U(\mathbf{v}' + \mathbf{v}) \,. \tag{5.6.2}$$

Comme pour les translations spatiales à trois dimensions, on peut alors définir un générateur galiléen vectoriel $\mathbf{G}$ tel que

$$U(\mathbf{v}) = \exp(i\mathbf{G}\cdot\mathbf{v}) \,. \tag{5.6.3}$$

Exigeant que les valeurs moyennes des opérateurs vectoriels position $\mathbf{R}$ et quantité de mouvement $\mathbf{P}$ aient des propriétés de transformation galiléenne identiques aux grandeurs classiques (5.6.1), on obtient comme dans la section 2, les relations de commutation

$$\begin{cases} [G_j, R_k] = 0 \,, \\ [G_j,\ P_k] = -im\delta_{jk} I \,, \end{cases} \tag{5.6.4}$$

où $j, k = 1, 2, 3$, et dont il est aisé de déduire l'expression canonique du générateur :

$$\mathbf{G} = -m\mathbf{R} \,, \tag{5.6.5}$$

généralisant (5.2.16).

Si l'on demande maintenant que, pour l'opérateur vitesse

$$\dot{\mathbf{R}} := i[H, \mathbf{R}] \,, \tag{5.6.6}$$

la valeur moyenne ait une propriété de transformation galiléenne correcte (voir (5.6.1)), on obtient, tout comme dans la section 3, l'expression de la vitesse,

$$m\dot{\mathbf{R}} = \mathbf{P} - \mathbf{A}(\mathbf{R}; t) \,, \tag{5.6.7}$$

et celle du hamiltonien,

$$H = \frac{1}{2m}\big[\mathbf{P} - \mathbf{A}(\mathbf{R}; t)\big]^2 + V(\mathbf{R}; t) \,, \tag{5.6.8}$$

où l'interaction du quanton avec un champ extérieur est entièrement caractérisée par un potentiel vecteur $\mathbf{A}$ et un potentiel scalaire V.

Comme en théorie classique, les potentiels $\mathbf{A}$ et V ne sont pas uniquement définis, et peuvent subir une "transformation de jauge" sans que les résultats physiques en soient affectés. Mais contrairement au cas unidimensionnel, on ne

peut en général supprimer le potentiel vecteur. Dans la plupart des problèmes que nous traiterons pour commencer, le potentiel vecteur, qui correspond à des interactions où intervient le champ magnétique, est inutile. Nous nous bornerons dorénavant, sauf mention contraire, à développer le formalisme dans le cas où seul un potentiel scalaire V régit le comportement du quanton (voir exercice **5.4**). Nous consacrerons ensuite le ~~chapitre 11~~ aux interactions magnétiques.

Si l'on décrit un état du quanton par sa fonction d'onde spatiale $\Phi(\mathbf{r};t)$, il faut considérer le hamiltonien (5.6.8) en réalisation "$\mathbf{r}$". L'équation de Schrödinger dépendante du temps à laquelle obéit Φ s'écrit alors comme une équation aux dérivées partielles :

$$i\,\frac{\partial}{\partial t}\Phi(\mathbf{r};t) = -\frac{1}{2m}\,\Delta\Phi(\mathbf{r};t) + V(\mathbf{r};t)\,\Phi(\mathbf{r};t)\,. \tag{5.6.9}$$

Pour les mêmes raisons que dans le cas à une dimension, cette réalisation est en général la plus commode. Si le potentiel V est indépendant du temps, il existe des états stationnaires, dont la fonction d'onde s'écrit

$$\Phi(\mathbf{r};t) = e^{-iEt}\,\varphi(\mathbf{r})\,. \tag{5.6.10}$$

La fonction d'onde stationnaire φ obéit alors à l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$-\frac{1}{2m}\,\Delta\varphi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\,\varphi(\mathbf{r}) = E\,\varphi(\mathbf{r})\,, \tag{5.6.11}$$

qui est l'équation aux valeurs propres de l'énergie.

B Le courant de probabilité

Étudions la variation temporelle de la densité de probabilité de localisation

$$\rho(\mathbf{r};t) = \big|\Phi(\mathbf{r};t)\big|^2\,. \tag{5.6.12}$$

Dans l'expression

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{\partial\overline{\Phi}}{\partial t}\,\Phi + \overline{\Phi}\,\frac{\partial\Phi}{\partial t}\,, \tag{5.6.13}$$

reportons les dérivées temporelles $\partial\overline{\Phi}/\partial t$ et $\partial\Phi/\partial t$ telles que nous les fournit l'équation de Schrödinger (5.6.9). Il vient :

$$\begin{aligned}\frac{\partial\rho}{\partial t} &= \Big(\frac{-i}{2m}\,\overline{\Delta\Phi} + iV\overline{\Phi}\Big)\Phi + \overline{\Phi}\Big(\frac{i}{2m}\,\Delta\Phi - iV\Phi\Big)\\ &= -\frac{i}{2m}\,\big(\overline{\Delta\Phi}\,\Phi - \overline{\Phi}\,\Delta\Phi\big)\\ &= -\frac{i}{2m}\,\boldsymbol{\nabla}\cdot\big(\overline{\boldsymbol{\nabla}\Phi}\,\Phi - \overline{\Phi}\,\boldsymbol{\nabla}\Phi\big)\,.\end{aligned} \tag{5.6.14}$$

Définissons alors le vecteur

$$\begin{aligned}\mathbf{j}(\mathbf{r};t) &:= \frac{i}{2m}\,\big(\overline{\boldsymbol{\nabla}\Phi}\,\Phi - \overline{\Phi}\,\boldsymbol{\nabla}\Phi\big)\\ &= \frac{1}{m}\mathcal{I}\mathrm{m}\big(\overline{\Phi}\,\boldsymbol{\nabla}\Phi\big)\,.\end{aligned} \tag{5.6.15}$$

On reconnaît dans l'équation (5.6.14) réécrite à l'aide de $\mathbf{j}$, soit

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{j} = 0 \,, \tag{5.6.16}$$

une *équation de continuité*, analogue à celle que satisfont la densité de charge électrique et la densité de courant électrique. Une telle équation traduit une loi de *conservation locale*, en l'occurrence celle de la charge électrique. Une même équation vaut pour la masse dans un écoulement fluide. On peut donc affirmer que la probabilité de localisation obéit à une telle loi : la variation temporelle de la probabilité de localisation dans un volume $\mathcal{V}$ est donnée par le flux sortant, à travers la surface $\mathcal{S}$ du volume, du vecteur $\mathbf{j}$ qui est donc ici la *densité de courant de probabilité* :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_{\mathcal{V}} \mathrm{d}^3 r \, \rho(\mathbf{r};t) = - \int_{\mathcal{S}} \mathrm{d}^2 \mathbf{s} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r};t) \,. \tag{5.6.17}$$

Cette notion est d'un grand intérêt physique et permet parfois de visualiser certains phénomènes quantiques par analogie avec des phénomènes de dynamique des fluides (voir exercices **5.26** à **5.29**).

7 Systèmes à plusieurs quantons

A Quantons libres

Soit un système constitué de $\mathcal{N}$ quantons que nous supposons tout d'abord sans interactions. L'espace de Hilbert des états est constitué par le produit tensoriel des $\mathcal{N}$ espaces des états de chaque quanton. Dans cet espace, opère une représentation du groupe de Galilée, produit tensoriel des $\mathcal{N}$ représentations individuelles. L'opérateur unitaire d'évolution dans le temps s'écrit ainsi :

$$U(t) = U_1(t) \otimes U_2(t) \otimes \cdots \otimes U_{\mathcal{N}}(t) \,. \tag{5.7.1}$$

Il possède un générateur H, hamiltonien total, qui s'écrit aisément en fonction des hamiltoniens de chaque particule. En effet, (5.7.1) s'exprime sous la forme (nous généralisons ici les considérations du chapitre 3, section 3B sur l'additivité de l'énergie) :

$$\exp(-iHt) = \exp(-iH_1 t) \otimes \exp(-iH_2 t) \otimes \cdots \otimes \exp(-iH_{\mathcal{N}} t) \,, \tag{5.7.2}$$

soit au premier ordre en δt :

$$\begin{aligned} I - iH\,\delta t + \cdots = (I_1 - iH_1\,\delta t + \cdots) \otimes (I_2 - iH_2\,\delta t + \cdots) \otimes \cdots \\ \cdots \otimes (I_N - iH_{\mathcal{N}}\,\delta t + \cdots) \,, \end{aligned} \tag{5.7.3}$$

et donc :

$$\begin{aligned} H = (H_1 \otimes I_2 \otimes \cdots \otimes I_N) + (I_1 \otimes H_2 \otimes \cdots \otimes I_N) + \cdots \\ \cdots + (I_1 \otimes I_2 \otimes \cdots \otimes H_{\mathcal{N}}) \,. \end{aligned} \tag{5.7.4}$$

On adopte en général l'écriture abrégée

$$H = H_1 + H_2 + \cdots + H_{\mathcal{N}} \,, \tag{5.7.5}$$

mais il convient de se rappeler son sens exact, donné par (5.7.4), si l'on ne veut pas risquer d'incompréhensions graves : à proprement parler (5.7.5) n'a aucun sens puisque chaque opérateur y agit dans un espace différent ! On dit ainsi que l'énergie est additive. Naturellement, puisque chaque quanton est libre, son hamiltonien s'identifie (à une constante additive près) à son énergie cinétique et s'écrit $H_n = \mathbf{P}_n^2/2m_n$ où m_n est la masse du énième quanton et $\mathbf{P}_n$ sa quantité de mouvement. Le hamiltonien devient alors :

$$H = \frac{\mathbf{P}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{P}_2^2}{2m_2} + \cdots + \frac{\mathbf{P}_\mathcal{N}^2}{2m_\mathcal{N}} \,. \tag{5.7.6}$$

La propriété d'additivité vaut de même pour les autres générateurs. Les translations spatiales fournissent la quantité de mouvement totale

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2 + \cdots + \mathbf{P}_\mathcal{N} \,, \tag{5.7.7}$$

et les transformations de Galilée montrent que

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2 + \cdots + \mathbf{G}_\mathcal{N} \,, \tag{5.7.8}$$

avec le même abus de notation qu'en (5.7.5). Calculant le commutateur de ces deux opérateurs, on voit immédiatement, d'après l'expression (5.6.4), que

$$[G_j, P_k] = -i(m_1 + m_2 + \cdots + m_\mathcal{N})\, \delta_{jk}\, I \,, \tag{5.7.9}$$

ce qui nous permet d'identifier la masse totale

$$M = m_1 + m_2 + \cdots + m_\mathcal{N} \,, \tag{5.7.10}$$

additive comme on s'y attendait. Enfin, on peut définir l'opérateur

$$\mathbf{R} := -\frac{\mathbf{G}}{M} \,, \tag{5.7.11}$$

qui s'écrit en fonction des opérateurs position de chaque quanton, en utilisant la relation $\mathbf{G}_n = -m_n\, \mathbf{R}_n$ (voir (5.6.5)). Il vient :

$$\mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{R}_1 + m_2\mathbf{R}_2 + \cdots + m_N\mathbf{R}_\mathcal{N}}{m_1 + m_2 + m_3 + \cdots + m_\mathcal{N}} \,. \tag{5.7.12}$$

L'opérateur $\mathbf{R}$ correspond à la position du centre d'inertie du système des $\mathcal{N}$ quantons.

B Quantons en interaction

Si maintenant les quantons sont capables d'interagir, des raisonnements analogues à ceux de la section 3 sur le problème à un quanton vont conduire à un hamiltonien modifié qui comprendra, outre les termes d'énergie cinétique correspondant aux quantons libres (5.7.6), des termes de potentiel décrivant les interactions mutuelles des quantons. Tenant compte des seuls potentiels scalaires, nous obtenons un hamiltonien du type

$$H = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \frac{\mathbf{P}_n^2}{2m_n} + V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots, \mathbf{R}_\mathcal{N}) \,. \tag{5.7.13}$$

Ce terme potentiel total V doit ici être compatible avec l'invariance par translation d'espace, en tant qu'elle affecte l'*ensemble* du système. Il suffit que H, et donc V, ne dépendent que des distances relatives entre quantons, $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}$, et non de leurs positions absolues. Dans les cas les plus courants, on se borne à considérer des "interactions à deux corps" où le potentiel s'écrit comme une somme de termes correspondant chacun à une paire de quantons et ne dépendant que de la distance entre les quantons de chaque paire :

$$H = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \frac{\mathbf{P}_n^2}{2m_n} \quad + \sum_{1\leq n<n'\leq\mathcal{N}} V_{nn'}\big(|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}|\big)\,. \tag{5.7.14}$$

Cette simplification se justifie assez bien si l'on considère des interactions qui, usuellement, décroissent avec la distance. Une vraie interaction "à trois corps", non réductible à une somme de termes à deux corps, requerrait pour être effective la localisation simultanée des trois quantons dans une région de taille limitée. Ceci est beaucoup moins probable que la proximité de deux quantons seulement. Il reste que, dans le cas de systèmes de forte densité, il peut devenir nécessaire de considérer de telles forces à trois corps (ou plus), par exemple entre nucléons dans la matière nucléaire, ou entre quarks au sein des hadrons.

Montrons maintenant comment, de la forme (5.7.13) pour le hamiltonien d'un système de quantons en interactions *mutuelles*, on peut se ramener dans certains cas à un problème à un quanton dans un champ extérieur, régi par un hamiltonien du type (5.6.8). Supposons par exemple qu'il s'agisse d'étudier le comportement d'un électron en interaction avec $\mathcal{N}$ noyaux — problème typique de physique moléculaire ou de physique des solides. Le hamiltonien s'écrit

$$H = \frac{\mathbf{P}_e^2}{2m} + \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \frac{\mathbf{P}_k^2}{2M} + V(\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_{\mathcal{N}})\,, \tag{5.7.15}$$

où m est la masse de l'électron et M celle de chacun des $\mathcal{N}$ noyaux, le reste de la notation étant clair. Le potentiel V est essentiellement une somme de termes à deux corps (les attractions et répulsions coulombiennes), mais peu importe ici sa forme détaillée. Puisque la masse M des noyaux est considérablement supérieure à celle de l'électron, on la considère, en première approximation, comme infinie. Cela revient à négliger l'énergie cinétique des protons dans l'énergie totale, qui s'écrit alors

$$H \approx \frac{\mathbf{P}_e^2}{2m} + W(\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_{\mathcal{N}})\,. \tag{5.7.16}$$

Mais, dès lors, ce hamiltonien, ne comprenant plus de termes en $\mathbf{P}_1$, $\mathbf{P}_2$,..., $\mathbf{P}_{\mathcal{N}}$, commute avec les opérateurs position des noyaux $\mathbf{R}_1$, $\mathbf{R}_2$,..., $\mathbf{R}_{\mathcal{N}}$. On peut donc chercher ses états stationnaires parmi les états propres de ces opérateurs, soit encore remplacer dans (5.7.16) ces opérateurs par leurs valeurs propres $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$,..., $\mathbf{r}_{\mathcal{N}}$, ce qui revient à considérer le hamiltonien effectif pour l'électron :

$$H_{\mathrm{e}} = \frac{\mathbf{P}_e^2}{2m} + V(\mathbf{R}_e, \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_{\mathcal{N}})\,. \tag{5.7.17}$$

Du point de vue opératoriel, V ne dépend donc plus que de l'opérateur de position $\mathbf{R}_e$ de l'électron, et le hamiltonien (5.7.17) est bien de la forme (5.6.8), les vecteurs $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$,..., $\mathbf{r}_{\mathcal{N}}$ ne constituant que des paramètres numériques. Tout

se passe donc comme si l'on pouvait, à cause de leur masse importante, traiter les noyaux classiquement, comme occupant des positions déterminées, et — en première approximation — ne considérer que l'électron comme un quanton. C'est bien ainsi que sont abordés les problèmes de structure moléculaire. Plus généralement, lorsque le comportement des quantons lourds peut être décrit de façon classique, la dynamique de l'électron est régie par un hamiltonien effectif du type (5.7.17) où les paramètres $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$,..., $\mathbf{r}_\mathcal{N}$ sont remplacés par des fonctions du temps $\mathbf{r}_1(t)$, $\mathbf{r}_2(t)$,..., $\mathbf{r}_\mathcal{N}(t)$. Le potentiel effectif $V\big(\mathbf{R}_e, \mathbf{r}_1(t), \ldots, \mathbf{r}_\mathcal{N}(t)\big)$ sera ainsi une fonction du temps sans pour autant que l'invariance *globale* par translation dans le temps soit perdue, comme nous en avons vu la possibilité plus haut (chapitre 3, section 6). De façon générale donc, les potentiels extérieurs, du type $V(\mathbf{R}; t)$, constituent une description approximative et commode de l'action sur un quanton de tous les autres. À un niveau encore plus profond d'ailleurs, l'idée même de potentiel, et la notion d'action-à-distance qu'elle implique, n'est qu'une façon simple de rendre compte de l'action locale du champ véhiculant l'interaction considérée. Ainsi le banal potentiel coulombien qui décrit l'interaction électrostatique de deux quantons chargés, n'est que le résultat global de l'échange de photons entre ces deux quantons. Il s'agit donc d'une description réduite, et approximative, valide à suffisamment basse énergie, d'un phénomène compliqué décrit par une théorie quantique relativiste einsteinienne, en l'occurrence l'électrodynamique quantique.

Ces remarques montrent bien que si les arguments généraux que nous avons développés permettent de justifier la structure (5.7.13) du hamiltonien d'un système à $\mathcal{N}$ quantons, ou plus simple encore (5.6.8) du hamiltonien d'un quanton dans un champ extérieur, ces arguments ne peuvent évidemment dicter la forme fonctionnelle particulière des potentiels décrivant les interactions. Cette forme dépend du problème physique particulier considéré. Heureusement, dans plusieurs cas, par exemple pour des interactions coulombiennes, la forme fonctionnelle de potentiels classiques bien connus peut être transférée en théorie quantique.

C Système à deux quantons. Séparation du mouvement du centre d'inertie

Considérons maintenant un cas de grand intérêt pratique, qui se ramène également au problème à un quanton — en toute rigueur cette fois. Il s'agit du système à deux quantons décrit par le hamiltonien du type général (5.7.14) :

$$H_{\text{tot}} = \frac{\mathbf{P}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{P}_2^2}{2m_2} + V(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)\,. \tag{5.7.18}$$

On opère un changement de variables en traitant le problème au moyen de grandeurs physiques décrivant le système collectivement, au lieu que chaque quanton le soit individuellement. On a déjà introduit plus haut la quantité de mouvement totale

$$\mathsf{P} = \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2\,, \tag{5.7.19}$$

la position du centre d'inertie

$$\mathsf{R} = \frac{m_1\mathbf{R}_1 + m_2\mathbf{R}_2}{m_1 + m_2}\,, \tag{5.7.20}$$

et la masse totale

$$M = m_1 + m_2 \,. \tag{5.7.21}$$

Ces grandeurs caractérisent globalement le système. Sa structure interne sera par contre décrite par des grandeurs *relatives*. Ainsi définit-on la distance entre les quantons

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1 \,, \tag{5.7.22}$$

leur quantité de mouvement relative

$$\mathbf{P} = \frac{m_1\mathbf{P}_2 - m_2\mathbf{P}_1}{m_1 + m_2} \,, \tag{5.7.23}$$

et la masse réduite :

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \,. \tag{5.7.24}$$

On vérifie aisément (exercice **5.30**) que $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ d'une part et R et P d'autre part sont des paires de grandeurs canoniques indépendantes, puisqu'elles satisfont

$$\begin{cases} [R_k, P_l] = i\,\delta_{kl}\, I \,, \\ [\mathsf{R}_k, \mathsf{P}_l] = i\,\delta_{kl}\, I \,, \end{cases} \tag{5.7.25}$$

et que les grandeurs collectives et relatives commutent entre elles :

$$[R_k, \mathsf{R}_l] = [R_k, \mathsf{P}_l] = [P_k, \mathsf{R}_l] = [P_k, \mathsf{P}_l] = 0 \,. \tag{5.7.26}$$

Le hamiltonien s'écrit alors :

$$H_{\rm tot} = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R}) \,, \tag{5.7.27}$$

soit encore

$$H_{\rm tot} = \mathsf{T} + H \,, \tag{5.7.28}$$

où

$$\mathsf{T} = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} \tag{5.7.29}$$

est l'énergie cinétique externe, celle du centre d'inertie, et

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R}) \tag{5.7.30}$$

décrit le mouvement relatif des deux quantons. Le point essentiel ici est que T et H commutent d'après (5.7.26), et peuvent donc être diagonalisés séparément. En termes abstraits, l'espace de Hilbert $\mathcal{H}$ du système est le produit tensoriel des espaces $\mathcal{H}_1$ et $\mathcal{H}_2$ correspondant à chacun des quantons. Mais $H_{\rm tot}$ ne se diagonalise pas aisément de ce point de vue car l'interaction V "mélange" $\mathcal{H}_1$ et $\mathcal{H}_2$. Les grandeurs $\mathbf{R}$, $\mathbf{P}$ et R, P définissent alors deux nouveaux espaces de Hilbert dont le produit tensoriel fournit encore l'espace des états du système, et qui cette fois-ci permettent une séparation immédiate du hamiltonien. D'après (5.7.28) en effet, le système initial à deux quantons en interaction est équivalent à un système de deux quantons fictifs sans interaction mutuelle ; l'un, le centre d'inertie, est libre et l'autre, le "quanton relatif" (ou réduit) est régi par le potentiel V agissant ici comme potentiel extérieur. On est donc ramené au

problème à un quanton défini par le hamiltonien (5.7.30). Les fonctions d'onde des états stationnaires du hamiltonien total s'expriment alors naturellement sous la forme :

$$\varphi_{\mathbf{p},\varepsilon}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = e^{-i\mathbf{p}\cdot\frac{m_1\mathbf{r}_1+m_2\mathbf{r}_2}{m_1+m_2}}\ \chi_\varepsilon(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)\,, \tag{5.7.31}$$

où l'exponentielle "onde plane" décrit le mouvement uniforme du centre d'inertie avec une quantité de mouvement propre $\mathbf{p}$ et où χ_ε est une fonction propre du hamiltonien H, d'énergie ε. L'énergie totale de cet état est alors :

$$E_{\rm tot} = \frac{\mathbf{p}^2}{2M} + \varepsilon\,. \tag{5.7.32}$$

8 Vers une théorie quantique einsteinienne

Il peut être intéressant de conclure ce chapitre en évoquant les problèmes que pose la construction d'une théorie quantique en accord avec la relativité einsteinienne. Au vu de ces problèmes, le lecteur comprendra sans doute pourquoi nous nous limitons dans ce volume à la théorie galiléenne — suffisamment riche déjà d'applications.

On pourrait espérer qu'il suffise pour passer de Galilée à Einstein de la modification minimale qui s'impose dans l'expression du hamiltonien d'un quanton : à savoir remplacer la formule galiléenne de l'énergie cinétique $T_{\rm G} = \mathbf{P}^2/2m$ par la formule einsteinienne valable en mécanique classique, soit $T_{\rm E} = (m^2c^4 + \mathbf{P}^2c^2)^{1/2} - mc^2$. Une telle modification suffit effectivement s'il s'agit seulement de décrire un quanton libre. Mais on conviendra que ce n'est pas un cas d'intérêt physique majeur... Dès lors que l'on désire décrire des quantons en interaction, on se heurte à deux ordres de difficultés qui exigent une modification beaucoup plus profonde de la théorie.

La première difficulté est liée au changement de statut des notions de masse et d'énergie qui, en théorie einsteinienne, cessent d'être indépendantes. En particulier, la loi de conservation galiléenne de la masse (qui, en théorie galiléenne quantique, correspond même à une règle de supersélection) cesse d'être valide. La possibilité d'interconversion d'énergie cinétique en énergie de masse permet en théorie einsteinienne des phénomènes d'apparition et de disparition de particules. On connaît bien, par exemple, l'annihilation d'une paire électron-positron en deux photons par exemple, ou la création de mésons π dans des collisions entre nucléons (telle la réaction simple $p + p \to p + n + \pi^+$). On sait d'ailleurs que l'existence même de la dualité particule — antiparticule est nécessaire pour assurer la cohérence de la théorie quantique avec la relativité einsteinienne (*Rudiments*, chapitre 3, section 3A — voir aussi, dans le présent chapitre, exercice **5.31**). Il en résulte que le nombre de quantons n'est en général pas conservé au cours du temps, et qu'un phénomène, quel qu'il soit, ne peut être étudié dans le seul cadre d'un espace de Hilbert des états correspondant à un nombre défini de quantons — tels les espaces de Hilbert utilisés jusqu'ici. On doit donc nécessairement travailler dans un espace des états beaucoup plus grand, dit "espace de Fock", et comprenant des états à un nombre quelconque (et en particulier indéfiniment élevé) de quantons.

La seconde difficulté tient à la caducité en théorie einsteinienne de la description des interactions par des fonctions potentiel, exprimant l'action de forces agissant instantanément à distance entre les objets considérés. La vitesse de

propagation limite c ruine en effet cette idée d'action à distance instantanée et amène à remplacer le concept finalement mystérieux de force, par celui de champ, véhiculant localement, de proche proche, l'interaction. La notion de champ, si féconde en théorie classique où elle a permis le développement de l'électromagnétisme, s'impose pour les mêmes raisons et avec la même prégnance en théorie quantique. On est donc amené à concevoir ainsi une théorie quantique einsteinienne comme une "théorie quantique des champs" — c'est d'ailleurs le nom générique usuel, historiquement déterminé, de telles théories. Il est facile d'en percevoir la complexité. Un champ est une entité physique définie en chaque point de l'espace-temps ; dans une théorie quantique, sa valeur, propriété physique par excellence, n'est plus un nombre mais un opérateur. On imagine les problèmes redoutables — et mal résolus encore aujourd'hui — que pose la définition d'une telle entité mathématique, et la résolution des équations de propagation (aux dérivées partielles) dont il serait une solution, etc.

Il est cependant une consolation. dans cette entreprise : c'est que l'introduction de la notion de champ pour faire face à la seconde difficulté (caractérisation locale des interactions) résout en même temps la première (variabilité du nombre de quantons), permettant de faire d'une pierre deux coups. C'est qu'en effet un champ quantique n'est autre qu'un système de quantons ! Cette idée n'a rien pour nous surprendre quant au fond : elle ne fait que matérialiser notre discussion élémentaire de la notion de quanton (*Rudiments*, chapitre 2) à partir des notions (classiques) de particule (matérielle) et d'onde (champ). Ainsi parler de champ électromagnétique quantique ou de photons est une seule et même chose. Mieux : un champ quantique est un objet physique assez riche pour décrire des systèmes de quantons en nombre indéfini, exactement ce dont nous avons besoin pour formuler une théorie capable de rendre compte de leur production ou de leur absorption au cours des réactions. Nous verrons un exemple simple de ce rapport entre champ quantifié et quantons au ~~chapitre 11~~.

Cette double fonction de la notion de champ quantique amène à formuler les théories relativistes einsteiniennes comme théories de champs quantiques en interaction. La mieux connue et la plus développée, en partie à cause de son approximation classique, est l'électrodynamique quantique qui rend compte des interactions entre électrons (plus généralement : quantons électriquement chargés) et photons ou, si l'on préfère, entre champ électronique et champ électromagnétique (quantiques, tous deux). Elle décrit toutes les réactions entre électrons et photons : diffusion coulombienne ($e^- + e^- \to e^- + e^-$), Compton ($\gamma + e^- \to \gamma + e^-$), annihilation ($e^+ + e^- \to n\gamma$), création ($\gamma + X \to e^+ + e^- + X$) etc. C'est une théorie d'une grande élégance et d'une prodigieuse précision qui inspire une forte confiance dans les principes de base de la théorie quantique des champs.

De fait, après des décennies d'efforts laborieux, les années 60–70 ont vu la mise au point d'une théorie quantique des champs rendant compte des interactions faibles (unifiées d'ailleurs avec les interactions électromagnétiques dans la théorie "électrofaible"). Et les années 80 ont vu apparaître une théorie quantique des champs qui semble être en mesure de décrire les interactions subnucléaires fortes entre quarks et gluons : la "chromodynamique quantique" — même si l'extrême difficulté des calculs ne permet pas pour l'instant d'exploiter et de tester complètement la théorie.

Rappelons pour terminer que le formalisme de la théorie quantique des champs, dans son cadre le plus général et le plus abstrait, a permis de démontrer

deux résultats d'importance capitale, amplement vérifiés par l'expérience, sans aucune exception : l'existence de la dualité particule-antiparticule (*Rudiments*, chapitre 3, section 3) et la connexion spin-statistique (*Rudiments*, chapitre 7, section 3).

Exercices

5.1 On considère une transformation de Galilée "complète", définie par la relation (5.1.1).

a. Soit $U(v,t)$ l'opérateur unitaire représentant une telle transformation. Montrer qu'il s'écrit

$$U(v,t) = \exp(iHt)\, U(v)\, \exp(-iHt)\,,$$

où $U(v)$ est l'opérateur représentant les transformations de Galilée instantanées.

b. En déduire que le générateur $G(t)$ de l'opérateur unitaire $U(v,t)$ s'écrit $G(t) = -mX + Pt$.

c. En utilisant la relation (5.4.16), en déduire que $U(v,t)$ est, à une phase près, la composée d'une transformation de Galilée instantanée de vitesse v et d'une translation de longueur vt.

d. Montrer que, pour un quanton libre, cet opérateur dépendant du temps est invariant, en calculant $\dot{G}_{t_0}(t)$ (au sens de l'exercice **3.6**). Quelle est sa signification physique ? (Indication : s'intéresser à G/m.)

5.2 Montrer que les relations de commutation (5.2.8) du générateur galiléen G avec les opérateurs canoniques X et P sont suffisantes pour assurer la validité des propriétés de transformation galiléennes de X et P (5.2.6).

5.3 Rétablir la constante quantique $\hbar$ dans l'expression (5.2.16) du générateur galiléen.

5.4 Soit un quanton à une dimension soumis à un potentiel scalaire $V(x;t)$ et à un potentiel vecteur $A(x;t)$. Sa fonction d'onde $\Phi(x;t)$ obéit alors à l'équation de Schrödinger dépendant du temps :

$$i\,\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{1}{2m}\left[-i\,\frac{\partial}{\partial x} - A(x;t)\right]^2 \Phi(x;t) + V(x;t)\,\Phi(x;t)\,.$$

On considère une transformation locale (c'est-à-dire dépendant du point) de la phase

$$\Phi'(x;t) = e^{i\alpha(x,t)}\,\Phi(x;t)$$

— ce qu'on appelle une "transformation de jauge" (voir exercice **4.17**). La fonction d'onde Φ' conduit à la même densité de localisation que Φ.

a. Montrer que Φ' obéit à l'équation de Schrödinger dépendant du temps pour les potentiels

$$A' = A + \frac{\partial \alpha}{\partial x}\,,$$
$$V' = V - \frac{\partial \alpha}{\partial t}\,,$$

qui sont donc physiquement équivalents à A et V. On peut choisir ainsi la fonction α ("fixer la jauge") de la façon la plus commode.

b. Montrer que l'on peut toujours choisir une jauge α de façon à annuler le potentiel vecteur. Traiter l'exemple suivant : partant des potentiels $A = -\mathcal{E}t$, $V = 0$, quel est le potentiel scalaire obtenu dans la jauge où $A' = 0$? À quelle situation physique correspond cet exemple ?

c. Montrer de plus que le potentiel scalaire n'est défini qu'à une constante additive près.

d. Généraliser les considérations précédentes à trois dimensions et montrer qu'il n'est pas possible en général de choisir une jauge où le potentiel vecteur est nul.

5.5 On considère l'évolution temporelle des valeurs moyennes de la position et de la quantité de mouvement d'un quanton à une dimension soumis à un potentiel scalaire V.

a. Etablir le "théorème d'Ehrenfest", qui donne aux dérivées de ces valeurs moyennes des expressions similaires aux équations de Hamilton en mécanique classique :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle X\rangle = \frac{1}{m}\langle P\rangle \,,$$
$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle P\rangle = -\langle V'(X)\rangle \,.$$

b. Sous quelle condition le mouvement moyen du quanton (l'évolution de $\langle X\rangle$) est-il proche de celui d'une particule classique dans le même potentiel ? (Indication : comparer $\langle V'(X)\rangle$ et $V'\big(\langle X\rangle\big)$.)

5.6 Écrire les propriétés de transformation galiléennes de la quantité de mouvement P et de l'énergie $H = P^2/2m$ d'un quanton libre, en calculant les opérateurs $U^{-1}(v)\,P\,U(v)$ et $U^{-1}(v)\,H\,U(v)$.

5.7 On s'intéresse à la forme que prend l'équation de Schrödinger concrète, indépendante du temps, en réalisation "p". Montrer que si le hamiltonien est de la forme générale (5.5.1), on obtient une équation intégrale de la forme

$$\frac{p^2}{2m}\,\widehat{\varphi}(p) + \int \mathrm{d}p'\,\widehat{V}(p-p')\,\widehat{\varphi}(p') = E\,\widehat{\varphi}(p) \,.$$

5.8 On cherche à caractériser l'invariance galiléenne pour un quanton libre, du point de vue de l'équation de Schrödinger dépendante du temps qui s'écrit

$$i\,\frac{\partial\Phi}{\partial t} = -\frac{1}{2m}\,\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} \,.$$

a. On suppose d'abord que dans un nouveau référentiel où les coordonnées (x', t') sont liées à (x, t) par les transformations de Galilée (5.1.1) et (5.1.2), la nouvelle fonction d'onde Φ' est simplement égale à l'ancienne : $\Phi'(x';t') \stackrel{?}{=} \Phi(x;t)$ — comme c'est le cas pour des ondes classiques (sonores, par exemple). Montrer que Φ' n'obéit *pas* à l'équation de Schrödinger d'un quanton libre et que cette hypothèse doit être abandonnée.

b. On remarque que seule la densité de probabilité de localisation $|\Phi(x;t)|^2$ a un sens physique immédiat et qu'il suffit donc de demander l'invariance de la fonction d'onde à une phase près. On suppose donc une loi de transformation du type

$$\Phi'(x';t') = e^{if(x,t)}\,\Phi(x;t) \,.$$

En exigeant que Φ' obéisse à l'équation de Schrödinger ci-dessus, écrire les conditions imposées à la fonction réelle f et déterminer celle-ci. Comparer aux résultats de *Rudiments*, exercice 2.23.

c. Retrouver le même résultat à partir de l'invariance supposée de la fonction d'onde en quantité de mouvement $\widehat{\Phi}'(p';t') \stackrel{?}{=} \widehat{\Phi}(p;t)$, où p' et p sont liés par la transformation de Galilée (5.1.6).

d. Effectuant explicitement sur la fonction d'onde Φ une translation de longueur a, une transformation de Galilée v, la translation inverse et la transformation de Galilée inverse, retrouver le facteur de phase (5.4.18) introduit par cette série d'opérations.

5.9 Un quanton est dans un état de fonction d'onde $\Phi(x;t)$ dans un certain référentiel. On considère sa fonction d'onde dans un second référentiel obtenu par une transformation de Galilée de vitesse v.

a. Calculer, en considérant la fonction d'onde en quantité de mouvement $\widehat{\Phi}(p;t)$, la probabilité de le trouver dans le second référentiel avec la même fonction d'onde que dans le premier. Montrer qu'elle s'exprime sous la forme

$$\mathcal{P}(v;t) = \left|\widehat{\rho}(mv;t)\right|^2 ,$$

où $\widehat{\rho}$ est la transformée de Fourier de la densité de probabilité de localisation $\rho = |\Phi|^2$.

b. Établir le même résultat directement à partir de la fonction d'onde spatiale Φ, en utilisant sa formule de transformation galiléenne obtenue dans l'exercice **5.8**.

c. Généraliser ce résultat à trois dimensions.

d. Sous l'impact d'un neutron, le proton d'un atome d'hydrogène dans son état fondamental prend une vitesse v. Quelle est la probabilité pour que l'électron "suive" le proton en restant dans son état fondamental ? Calculer numériquement la vitesse et l'énergie cinétique du proton pour lesquelles cette probabilité serait de 50%. On donne la fonction d'onde de l'électron dans l'état fondamental de l'atome d'hydrogène :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{N}{r}\, e^{-r/a_0} ,$$

où $a_0 = \hbar^2/me^2$ est le rayon de Bohr et N une constante de normalisation (à calculer).

5.10 On considère un quanton unidimensionnel dans un puits de potentiel plat infini de largeur $2a$, soit

$$V(x) = \begin{cases} 0 , & \text{si } |x| < a , \\ \infty , & \text{si } |x| > a . \end{cases}$$

a. Écrire l'équation de Schrödinger indépendante du temps et indiquer les conditions aux limites auxquelles doivent satisfaire ses solutions (voir *Rudiments*, chapitre 6, section 2).

b. On considère un état (non-stationnaire) de fonction d'onde $\psi(x) = N\,(a^2 - x^2)$. Cette fonction obéit-elle bien aux conditions aux limites adéquates ? Calculer la constante de normalisation N.

c. Calculer la valeur moyenne du carré de l'énergie $\langle H^2\rangle_\psi = \langle\psi|H^2|\psi\rangle$ de deux façons :
i) en calculant l'élément de matrice selon la formule $\langle\psi|H^2|\psi\rangle = (H\psi, H\psi)$;
ii) en le calculant à partir de la formule $\langle\psi|H^2|\psi\rangle = (\psi, H^2\psi)$.
Pourquoi cette différence choquante ? Quel est, de ces deux résultats, celui qui est fiable ? (Indication : comment se comporte la fonction $H\psi$ aux bornes de l'intervalle ? Voir les remarques à la fin de la section 3 du chapitre 1.)

d. Mêmes calculs qu'en **c** pour la fonction d'onde $\chi(x) = N'\,(a^2 - x^2)^2$. Conclusions ?

5.11 Examinons, tout au moins dans le cas d'un état lié (fonction d'onde de carré sommable) d'un quanton à une dimension, la possibilité pour la fonction d'onde de présenter un point singulier où elle deviendrait infinie.

a. Considérons tout d'abord un point singulier, que l'on prend pour origine $x = 0$, autour duquel la fonction d'onde indépendante du temps serait de la forme $\varphi(x) = A\,|x|^{-1/4}$ dans un certain intervalle. Montrez que cette fonction est de carré sommable.

b. Cette fonction d'onde étant solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, en déduire l'expression du potentiel $V(x)$ dans l'intervalle considéré. Analysez les raisons pour lesquelles ce potentiel ne présente guère d'intérêt pratique.

c. Vous devriez être maintenant persuadé qu'il suffit d'étudier fonction d'onde et potentiel à droite (par exemple) de la singularité ($x > 0$). Procédez à la même analyse pour les fonctions d'onde singulières $\varphi(x) = A\,x^{-\alpha}$ et $\varphi(x) = A\,\ln x$.

5.12 Un électron dans un cristal (ou, plus généralement, un quanton dans un potentiel périodique) peut, si son énergie appartient à une "bande permise", être décrit approximativement comme un quanton libre doté d'une masse effective m^* (voir *Rudiments*, chapitre 6, section 7). Si les paramètres du potentiel périodique (le pas, la profondeur) varient (avec une longueur caractéristique assez grande devant le pas), la masse effective devient une fonction $m^*(x)$ dépendant du point (on se limitera ici au cas unidimensionnel). Considérons donc la description théorique d'un *quanton galiléen de masse variable* $m^*(x)$.

a. Reprendre les raisonnements des sections 2 et 3 dans cette hypothèse. Montrer que le générateur galiléen doit s'écrire maintenant

$$G = -\mathcal{M}(X)\,,\ \text{où}\ \mathcal{M}(x) \coloneqq \int^x \mathrm{d}y\, m^*(y)\,,$$

et que le terme d'énergie cinétique du hamiltonien prend la forme

$$T = \frac{1}{2}\,P\,\frac{1}{m^*(X)}\,P\,.$$

b. Montrer que cette forme du hamiltonien garantit la conservation locale de la probabilité, avec une densité de courant formellement définie comme dans la section 6B.

c. Si la fonction $m^*(x)$ possède des discontinuités (juxtaposition de deux matériaux homogènes par exemple), établir qu'on doit exiger en ces points, outre la continuité de la fonction d'onde $\varphi(x)$, celle de la fonction $\varphi'(x)/m^*(x)$.

d. Appliquer ce résultat pour calculer le coefficient de réflexion d'un quanton d'énergie E au passage d'une marche de potentiel et de masse définie par :

$$V(x) = \begin{cases} V_1 & \text{si } x < 0\,, \\ V_2 & \text{si } x > 0\,, \end{cases} \qquad m^*(x) = \begin{cases} m^*(x) = m_1 & \text{si } x < 0\,, \\ m^*(x) = m_2 & \text{si } x > 0\,. \end{cases}$$

Discuter le résultat en comparant à celui de la marche de potentiel pour un quanton usuel de masse constante (voir *Rudiments*, chapitre 6, section 3).

5.13 Soit φ la fonction d'onde d'un état lié d'énergie E d'un quanton dans un puits de potentiel $V(x)$.

a. Montrer que les abscisses des points d'inflexion du graphe de φ coïncident avec les abscisses des points de rebroussement x_1 et x_2 du mouvement d'une particule classique de même énergie E dans un puits (figure **5.1**).

b. Montrer que les zéros de la fonction d'onde sont compris entre x_1 et x_2.

5.14 Établir avec le degré de rigueur souhaité les estimations (5.5.23) et (5.5.24).

5.15 Soit une fonction d'onde de la forme

$$\varphi_0(x) = (\cosh \lambda x)^{-\alpha}\,, \quad \alpha > 0\,.$$

a. Montrer qu'elle est de carré sommable et peut-être considérée comme la fonction d'onde de l'état fondamental d'un quanton de masse m dans un certain potentiel (que l'on déterminera plus loin). Déduire du comportement asymptotique de φ_0 que le niveau d'énergie de l'état fondamental est

$$E_0 = -\frac{\alpha^2\lambda^2}{2m}\,.$$

b. À partir de l'équation de Schrödinger, calculer le potentiel $V(x)$ et montrer qu'il s'écrit

$$V(x) = -\frac{\alpha(\alpha+1)\lambda^2}{2m}\,(\cosh\lambda x)^{-2}\,.$$

En déduire, réciproquement, la fonction d'onde et l'état fondamental d'un potentiel de la forme

$$V(x) = -V_0\,(\cosh\lambda x)^{-2}\,.$$

c. On cherche maintenant les autres états liés du quanton. Soit φ la fonction d'onde d'un tel état. Posant

$$\varphi(x) = u(x)\,\varphi_0(x)\,,$$

écrire l'équation différentielle à laquelle obéit u dans la variable x d'abord, puis dans la variable

$$s := \sinh\lambda x\,.$$

Montrer que cette dernière équation admet pour solutions des polynômes de degré $n \geq 0$ et de parité $(-)^n$, auxquelles correspondent les fonctions d'onde φ_n du énième niveau d'énergie. En déduire l'énergie de ce niveau,

$$E_n = -\frac{\lambda^2}{2m}\,(\alpha-n)^2\,,$$

et le nombre de niveaux du quanton.
Écrire explicitement les fonctions d'onde φ_1 et φ_2 et tracer leurs graphes ainsi que celui de φ_0.

d. Ramenant l'origine des énergies au fond du puits en posant

$$V_1(x) = V(x) + V_0\,,$$

étudier la fonction potentiel V_1, le spectre des niveaux E_n et la fonction d'onde du fondamental φ_0 à la limite où $\alpha \to \infty$ et $\lambda \to 0$ de façon que le produit $\alpha\lambda^2$ reste constant. (On pourra poser $\alpha\lambda^2 = m\omega$.)

5.16 On considère un quanton unidimensionnel de masse m soumis à une interaction représentée par le *potentiel de Morse* :

$$V(x) = V_0\left(e^{-2x/a} - 2e^{-x/a}\right).$$

a. Esquisser le graphe de la fonction $V(x)$ et montrer qu'elle fournit une représentation approchée intéressante de l'interaction interatomique dans une molécule.

b. Écrire l'équation de Schrödinger qui régit la fonction d'onde $\varphi(x)$ du quanton pour un état stationnaire d'énergie $E := -\kappa^2/2m$, puis la dédimensionner de façon à l'exprimer en terme du seul paramètre sans dimension :

$$\gamma^2 := 2\,m\,V_0\,a^2/\hbar^2\,.$$

c. Montrer que le comportement asymptotique de la fonction d'onde pour $x \to +\infty$ est du type $\varphi(x) \sim e^{-\kappa x}$. On pose $\varphi(x) = e^{-\kappa x}\,u(x)$. Écrire l'équation différentielle que satisfait $u(x)$.

d. On fait le changement de variable $y = e^{-x}$. Écrire l'équation différentielle que satisfait $v(y) := u(x)$.

e. Montrer que le comportement asymptotique de v pour $y \to +\infty$ (soit $x \to -\infty$) est du type $v(y) \sim e^{-\gamma y}$. On pose $v(y) = e^{-\gamma y}\,w(y)$. Écrire l'équation différentielle que satisfait $w(y)$.

f. Montrer que cette équation détermine une relation de récurrence à deux termes pour les coefficients du développement en série entière $w(y) = \sum_{p=0}^{\infty} c_p\,y^p$. Étudier la convergence de cette série entière et son comportement asymptotique pour $y \to \infty$. En déduire que la fonction d'onde $\varphi(x)$ n'est de carré sommable que si $w(y)$ est un polynôme en y.

g. Établir la formule donnant les niveaux d'énergie du quanton, soit (en version dédimensionnée) :

$$E_n = -\tfrac{1}{2}\left[\gamma - (n+\tfrac{1}{2})\right]^2 .$$

Étudier le nombre d'états liés en fonction du paramètre γ.

h. Expliciter la fonction d'onde $\varphi_0(x)$ du niveau fondamental, la normaliser et esquisser son graphe.

5.17 Il serait temps de s'inquiéter de l'existence des états liés. La question est vaste mais, tout au moins dans le cas d'un potentiel ayant la même limite à gauche et à droite, il existe des critères simples, suffisants, sinon nécessaires. Dans l'approche considérée ici, de K.R. Bronstein, "Criterion for the Existence of a Bound State in One Dimension", *Am. J. Phys.* **68** (2000), 160, on considère le hamiltonien

$$H = -\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x) ,$$

où $V(x)$ est nul pour $|x| > a$.

a. Montrer que s'il existe une fonction $f(x)$ réelle normalisable (pas nécessairement une solution de l'équation de Schrödinger), telle que

$$\langle H\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, f(x)\, H\, f(x)}{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, f(x)\, f(x)} < 0 ,$$

alors il existe au moins un état lié. (Idée : considérer le développement de f sur la base des fonctions propres de H.)

b. En déduire que

$$N := \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \left[f'^2(x) + V(x)\, f^2(x)\right] < 0 ,$$

est une condition suffisante d'existence d'un état lié.

c. Considérons la fonction d'essai

$$f(x) = P(x) + \lambda\, V(x) ,$$

où λ est un paramètre réel et $P(x)$ la "fonction pyramide" (aztèque plutôt qu'égyptienne)

$$P(x) = \begin{cases} 1 , & 0 \le |x| \le a , \\ 1 - \frac{|x|-a}{L} , & a \le |x| \le L + a , \\ 0 , & L + a \le x < +\infty . \end{cases}$$

Montrer que N est alors de la forme $N = A\lambda^2 + B\lambda + C$, où les coefficients A, B, C, qu'on explicitera, sont indépendants de λ.

d. Montrer que la condition $\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, V < 0$ est suffisante pour qu'il existe un état lié. En déduire qu'un puits de potentiel "simple" (figure **5.1**) admet toujours au moins un état lié.

e. Montrer que la condition $\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \left(V'^2 + V^3\right) \le 0$ est suffisante pour qu'il existe un état lié.

f. Montrer que la condition

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, V < \frac{\left(\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, V^2\right)^2}{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \left(V'^2 + V^3\right)}$$

est suffisante pour qu'il existe un état lié.

g. En déduire que la condition plus simple $\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, V \leq 0$ (plus restrictive que **f**, mais un peu moins restrictive que **d**) est suffisante pour qu'il existe un état lié.

h. Dessiner quelques formes de potentiel simples (constants par morceaux par exemple) satisfaisant la condition $\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, V = 0$.

i. Dessiner le potentiel constitué par des segments de droite reliant les points $(-\infty, 0)$, $(0,0)$, $(1,-1)$, $(3,1)$, $(4,1)$, $(5,0)$, $(\infty,0)$. Vérifier que ce potentiel satisfait la condition **f** (bien qu'il soit loin de satisfaire la condition **g**).

5.18 Établir, à l'aide des raisonnements qualitatifs de la section 5E, qu'un quanton ne peut avoir d'état stationnaire pour une énergie inférieure au minimum du potentiel.

5.19 S'il est vrai que pour les potentiels "raisonnables", les états liés sont d'énergie négative (en prenant le potentiel à l'infini comme origine des énergies), il existe néanmoins des situations mathématiquement, sinon physiquement, intéressantes où l'on peut trouver un état lié d'énergie positive (c'est-à-dire une valeur propre isolée discrète du hamiltonien dans le spectre continu...). Nous allons en construire un exemple dû à von Neumann et Wigner (1929). Soit donc un quanton de fonction d'onde $\varphi(x)$ et d'énergie $E = p^2/2m > 0$ dans un potentiel $V(x)$.

a. Exprimer le potentiel V en termes de la fonction d'onde φ à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. On pose

$$\varphi(x) = u(x)\, \cos px\ .$$

Exprimer V en terme de u et de ses dérivées. Montrer que si la dérivée logarithmique u'/u possède les mêmes zéros que $\cos px$, la fonction V ainsi définie sera continue.

b. Une façon de remplir cette condition est de choisir

$$u(x) = f\big[s(x)\big]\ ,$$

où

$$s(x) := 2\int_0^x \mathrm{d}y\, \cos^2(py) = x + \frac{1}{2p}\, \sin 2px\ .$$

Tracer le graphe de la fonction $s(x)$. Exprimer V en terme de f et de ses dérivées.

c. Considérer le choix suivant de f :

$$f = A\left(a^2 + s^2\right)^{-1}\ .$$

Montrer qu'il donne une fonction $\varphi(x)$ de carré sommable correspondant donc bien à un état lié. Calculer le potentiel V correspondant et montrer qu'il se comporte asymptotiquement selon

$$V(x) \simeq -\frac{8p}{m}\, \frac{\sin px\, \cos px}{x}\ ,$$

et s'annule donc bien à l'infini. Tracer les graphes de φ et V pour les choix de paramètres ($m = 1/2$, $E = 1$, $a^2 = 8$), et ($m = 1/2$, $E = 4$, $a^2 = 32$). Montrer que l'existence d'états liés "extraordinaires" d'énergie positive peut aussi s'interpréter comme une absence, non moins extraordinaire, d'effet tunnel.

[D'après N. Meyer-Vernet, "Strange Bound States in the Schrödinger Wave Equation : When Usual Tunneling Does Not Occur", *Am. J. Phys.* **50** (1982), 354]

5.20 Soit la fonction d'onde $\varphi_{\mathrm{g}}(x)$ d'un état de diffusion ($E > 0$), dont les comportements asymptotiques sont

$$\varphi_{\mathrm{g}}(x) \sim \begin{cases} e^{ipx} + \mathfrak{r}\, e^{-ipx}\ , & x \to -\infty\ , \\ \mathfrak{t}\, e^{ipx}\ , & x \to +\infty\ . \end{cases}$$

Cette fonction d'onde correspond donc à une source de quantons à gauche ($x = -\infty$). L'équation de Schrödinger indépendante du temps étant réelle, la conjuguée $\overline{\varphi_{\mathrm{g}}(x)}$ en est aussi solution, pour la même énergie.

a. Quels sont les comportements asymptotiques de $\overline{\varphi_{\mathrm{g}}}$?

b. Montrez qu'une combinaison linéaire adéquate de φ_{g} et $\overline{\varphi_{\mathrm{g}}}$ donne la fonction d'onde φ_{d} de comportements asymptotiques

$$\varphi_{\mathrm{d}}(x) \sim \begin{cases} \mathfrak{t}' e^{-ipx}\,, & x \to -\infty\,, \\ e^{-ipx} + \mathfrak{r}' e^{ipx}\,, & x \to +\infty\,, \end{cases}$$

correspondant à une source à droite ($x = +\infty$).

c. En déduire les expressions des amplitudes de réflexion et de transmission $\mathfrak{r}'$ et $\mathfrak{t}'$ en fonction de $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{t}$, et de leurs conjuguées. Retrouver ainsi les résultats (5.5.36) et (5.5.37).

5.21 Dans le cas d'un potentiel pair, $V(-x) = V(x)$, il n'y a que les conditions "initiales", autrement dit la position de la source, pour distinguer la gauche de la droite. On reprend la fonction d'onde $\varphi_{\mathrm{g}}(x)$ de l'exercice précédent, correspondant à une source à gauche.

a. Vérifier que $\varphi_{\mathrm{d}}(x) \coloneqq \varphi_{\mathrm{g}}(-x)$ est solution.

b. Vérifier que φ_{d} correspond à une source à droite.

c. Vérifier que φ_{d} a les mêmes amplitudes de réflexion $\mathfrak{r}$ (trivialement, voir (5.5.36)) et de transmission $\mathfrak{t}$ (moins trivialement, voir (5.5.37)) que φ_{g}.

d. À l'aide des résultats de l'exercice précédent, en déduire dans ce cas deux relations mettant en jeu les amplitudes et leurs conjuguées. Quelle est la signification de ces relations ? Montrer que $\mathfrak{r}$ et $\mathfrak{t}$ sont en quadrature (leurs phases diffèrent de $\frac{\pi}{2}$). Vérifier explicitement que ces relations sont satisfaites pour le puits plat fini (*Rudiments*, chapitre 6, section 4) et le puits delta (chapitre 6, section 7D).

5.22 Pour un état de diffusion d'un quanton unidimensionnel, calculer les courants de probabilité asymptotiques à partir des formes (5.5.27) et (5.5.28) de la fonction d'onde. En déduire la conservation de la probabilité (5.5.31).

5.23 La matrice $\widetilde{\mathsf{M}}$, pour les valeurs permises de l'énergie, admet deux valeurs propres de module unité. Vérifier qu'elle n'est pourtant pas unitaire. Expliquer.

5.24 On peut transformer l'équation, différentielle, de Schrödinger en une équation intégrale. On considère dans ce qui suit un potentiel qui s'annule à l'infini.

a. Établir l'identité suivante :

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\left(e^{-a|t|}\right) = a^2 e^{-a|t|} - 2a\,\delta(t)\,.$$

b. En déduire que la fonction d'onde φ d'un état lié d'énergie $E = -\kappa^2/2m < 0$ d'un quanton de masse m dans un potentiel $V(x)$ obéit à l'équation intégrale homogène

$$\varphi(x) = -\frac{m}{\kappa}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y\, e^{-\kappa|x-y|}\, V(y)\,\varphi(y)\,.$$

c. Obtenir le même résultat par transformation de Fourier à partir de l'équation de Schrödinger en réalisation "p" (voir exercice **5.7**).

d. En appliquant l'équation intégrale précédente à la fonction d'onde φ_0 de l'état fondamental et en considérant le point x_{m} où φ_0 atteint son maximum, montrer rigoureusement que l'énergie $E_0 = -\kappa_0^2/2m$ de cet état satisfait l'inégalité

$$E_0 > \inf V\,.$$

e. Pour un état de diffusion d'énergie $E = p^2/2m > 0$, établir l'équation intégrale inhomogène

$$\varphi(x) = e^{ipx} + \frac{m}{ip}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y\, e^{ip|x-y|}\, V(y)\,\varphi(y)\,.$$

5.25 Soit un quanton unidimensionnel dans un potentiel $V(X)$. Son hamiltonien s'écrit donc $H = P^2/2m + V(X)$. On considère l'opérateur $D := \frac{1}{2}(XP + PX)$ (voir exercice **4.16**). [La grandeur analogue en mécanique classique, soit $d = px$, ou, de façon plus générale, à 3 dimensions et pour $\mathcal{N}$ particules $d = \sum_1^{\mathcal{N}} \mathbf{p}_k \cdot \mathbf{r}_k$, a été introduite en 1870 par Clausius sous le nom de "viriel", du latin *vir* = force.]

a. Calculer le commutateur $[D, H]$. Prenant sa valeur moyenne dans un état propre du hamiltonien, montrer que pour tout état stationnaire on a la relation entre valeurs moyennes (théorème du viriel) :

$$\langle \frac{P^2}{m} \rangle = \langle X\, V'(X) \rangle$$

b. Appliquant cette relation à un potentiel $V(X) = \frac{1}{2}kX^2$ (oscillateur harmonique), montrer que dans ce cas les valeurs moyennes de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle sont égales entre elles et donc à la moitié de l'énergie propre de l'état. Généraliser le résultat aux potentiels $V(X) = C\,|X|^\lambda$.

c. Généraliser le théorème à trois dimensions et l'appliquer au potentiel coulombien $V(\mathbf{R}) = -\alpha/R$, de façon à exprimer les valeurs moyennes de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle en terme de l'énergie (propre) totale E.

d. Appliquer le théorème du viriel à un potentiel de la forme $V(\mathbf{R}) = -\beta/R^2$. En déduire qu'un tel potentiel ne peut avoir d'état lié.

5.26 Soient $R(\mathbf{r})$ et $S(\mathbf{r})$ le module et la phase de la fonction d'onde indépendante du temps $\varphi(\mathbf{r})$ d'un quanton dans un état stationnaire d'énergie E :

$$\varphi = R\, e^{iS}\ .$$

Exprimer, en termes de R et S :

a. la densité de probabilité de localisation ;

b. la densité de courant de probabilité $\mathbf{j}$. En déduire une interprétation physique du gradient de la phase S.

5.27 Calculer la densité de courant de probabilité pour un quanton ayant une fonction d'onde de type "onde plane" :

$$\Phi(\mathbf{r}; t) = A\, e^{-iEt + i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}\ .$$

5.28 Montrer que la densité de courant de probabilité $\mathbf{j}$ dans un état u est liée à l'opérateur vitesse $\dot{\mathbf{R}}$ par

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \langle \tfrac{1}{2}\big\{\Theta(\mathbf{r}), \dot{\mathbf{R}}\big\}\rangle_u\ ,$$

où $\Theta(\mathbf{r}) = |\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|$ est l'opérateur densité de projecteur sur l'état de localisation $|\mathbf{r}\rangle$.

5.29 Existe-t-il une loi de conservation locale pour la probabilité en quantité de mouvement, c'est-à-dire une équation de conservation similaire à (5.6.16) reliant la densité de probabilité en quantité de mouvement $\sigma(\mathbf{p})$ et une "densité de courant en quantité de mouvement" adéquatement définie ? (Voir exercice **5.9**)

5.30 Établir les relations de commutation (5.7.25) et (5.7.26).

5.31 Soit un quanton q de masse m localisé dans un volume de dimension caractéristique a. Évaluer sa dispersion en énergie d'après l'inégalité de Heisenberg spatiale, en utilisant la formule einsteinienne pour l'énergie cinétique. Montrer que si la dimension caractéristique a est inférieure à la longueur Compton du quanton $\lambda\!\!\!^{-} := \hbar/mc$, sa dispersion en énergie permet l'apparition de paires quanton-antiquanton suivant le processus $q \to q + q + \bar{q}$. En déduire que seule une théorie quantique à nombre de quantons variables peut décrire le comportement d'un quanton à une échelle spatiale inférieure à sa longueur Compton.

Chapitre 6

Potentiels simples

Le modèle du quanton à une dimension tel qu'il a été défini dans le chapitre précédent, aussi étriqué qu'il puisse paraître, n'en est pas moins fondamental. Après tout, la mécanique classique abonde en modèles à une dimension, ou plus généralement à un degré de liberté, dont l'utilité pratique ne fait aucun doute bien que la vie du physicien s'écoule dans un espace à trois dimensions, environnée de systèmes aux multiples (pour éviter de dire innombrables) degrés de liberté.

Nous restons dans le cadre du chapitre 5 : l'évolution temporelle du quanton en interaction est générée par un hamiltonien $H(X, P; t)$ composé d'un terme cinétique $P^2/2m$ et d'un terme potentiel $V(X; t)$. Nous nous limitons ici aux cas où le potentiel ne dépend pas du temps. Le hamiltonien $H(X, P)$ est alors indépendant du temps et le système est *conservatif* (voir chapitre 3). La détermination des états stationnaires et de leurs propriétés est une étape intermédiaire utile dans l'étude de l'évolution d'un quanton. Les états stationnaires, ou vecteurs propres du hamiltonien, relèvent de deux catégories : les états liés et les états de diffusion, qui se distinguent par leur comportement asymptotique. Certains potentiels $V(X)$ ont valeur d'exemple pour deux raisons : d'une part leurs états stationnaires sont aisément trouvés et ont des expressions simples, et d'autre part ils offrent une première approximation satisfaisante de toutes sortes de situations réalistes. C'est à l'étude de quelques uns de ces cas exemplaires du quanton en interaction qu'est consacré ce chapitre.

Considérons l'allure générique d'un potentiel susceptible de comporter un ou plusieurs états liés, soit un creux entouré de deux régions où le potentiel a la même valeur constante (figure **6.1a**). Cette forme se prête à deux points de vue particulièrement simplificateurs. Dans un cas, on peut ne s'intéresser qu'aux états liés du quanton étroitement localisés dans la région du minimum du potentiel. Les fonctions d'onde de ces états ne sont alors sensibles qu'aux valeurs du potentiel dans cette région, le reste important peu (figure **6.1b**), et l'on est ainsi conduits à étudier l'approximation "harmonique" de ce potentiel. À l'inverse, on peut voir les choses de loin, sans se préoccuper des détails. On ne perçoit plus alors que la position du creux, sa largeur devenant négligeable (figure **6.1c**). Cette silhouette de potentiel n'a de propriétés non triviales que s'il est doté d'une profondeur suffisante, ce qui nous amènera à étudier les propriétés du potentiel "delta", puis d'associations de potentiels delta. La première partie de ce chapitre sera donc consacrée au potentiel harmonique, qui régit ce que

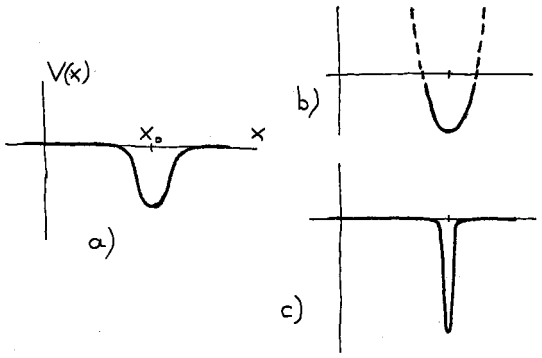


FIG. 6.1 – **Deux points de vue simples pour un potentiel typique**
a) Forme générique d'un potentiel attractif.
b) Pour décrire un quanton localisé dans la région du minimum (états liés de basse énergie), on peut se contenter d'un "zoom avant" sur cette région, autrement dit de l'approximation harmonique du potentiel.
c) Inversement, si les détails (du potentiel comme de la fonction d'onde) importent peu, un "zoom arrière" suffit pour représenter ce potentiel qui prend alors l'aspect d'un puits étroit (et profond).

l'on peut appeler l'oscillateur (harmonique) quantique. Nous y verrons d'ailleurs que ce problème revêt une importance beaucoup plus grande que son équivalent classique ; les outils formels développés pour son étude peuvent être utilisés directement pour la description des systèmes quantiques à un grand (et variable) nombre de quantons, et constituent donc de premiers jalons sur la voie de la théorie quantique de la matière condensée, et de la théorie quantique des champs (physique des particules). La seconde partie sera consacrée aux potentiels delta, qui offrent, utilisés en diverses associations, des exemples simples et solubles de multiples situations physiques, servant par exemple à modéliser des systèmes moléculaires ou cristallins. Une troisième partie étudiera le potentiel linéaire. Si, en mécanique classique, ce cas — celui d'une force constante — est des plus simples, conduisant au mouvement uniformément accéléré, son traitement quantique demande un peu plus de sophistication et présente quelques curiosités — tout en permettant l'analyse d'intéressantes expériences sur la "chute des (quantons) graves". Enfin une quatrième partie reprendra, dans le cadre de la notion de "supersymétrie", des considérations plus générales qui éclaireront nombre de particularités des situations étudiées dans les trois premières parties.

I. POTENTIEL HARMONIQUE

1 L'oscillateur harmonique à une dimension

Classiquement, l'intérêt du modèle de l'oscillateur harmonique réside dans son aptitude à décrire la plupart des petits mouvements oscillants observés (le balancement d'une branche d'arbre, ou d'une pomme suspendue au bout d'une ficelle). Ne sont pas du ressort de l'oscillateur les systèmes dans lesquels la force

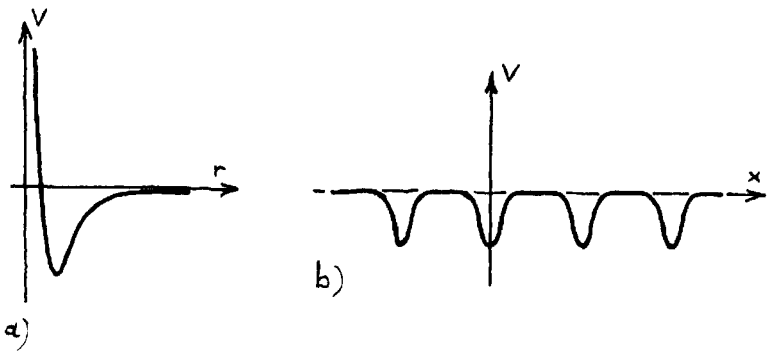


FIG. 6.2 – **Deux potentiels attractifs**
a) L'interaction entre les deux noyaux de la molécule CO (ou, autre exemple, entre les deux protons de l'ion H_2^+ dont le mouvement relatif peut être traité comme celui d'un seul quanton après séparation du mouvement du centre d'inertie (chapitre 5, section 7C). Cette interaction effective est due aux électrons qui assurent la liaison de la molécule (ou de l'ion).
b) Le potentiel périodique auquel est soumis un électron dans un cristal périodique unidimensionnel.

(ou le moment) de rappel n'est pas continue à la position d'équilibre, autrement dit lorsque le potentiel n'est pas dérivable au minimum[1].

Quantiquement, l'oscillateur harmonique présente le même intérêt. Tout potentiel qui comporte un creux régulier est, au voisinage du minimum, équivalent, en un sens qui reste à préciser, au potentiel d'un oscillateur harmonique. Les états stationnaires de celui-ci, faciles à déterminer, constituent donc, tout au moins pour les plus bas d'entre eux, une approximation commode de leurs homologues pour un potentiel plus général.

De par la nature de son spectre en énergie, une infinité — bornée inférieurement — de valeurs propres régulièrement espacées, l'oscillateur quantique s'avère toutefois d'une importance bien supérieure à celle de son parent classique. L'algèbre de l'oscillateur harmonique fournit l'outillage formel nécessaire à la description de tout système dont une grandeur physique a la même propriété, à commencer par les situations où le nombre de particules est susceptible de varier (par création ou annihilation). Nous développerons une telle description au ~~chapitre 12~~.

A Le hamiltonien

Lorsque l'environnement du quanton lui offre des états liés, c'est généralement parce que la fonction potentiel $V(x)$ (en réalisation "x") présente un ou plusieurs "creux" attractifs. La figure **6.2** en montre deux types. Mettons de côté les cas des minimums anguleux et des potentiels "plats" (puits, créneaux) qui faisaient l'objet de tout le chapitre 6 de *Rudiments*. Considérons ici un autre traitement approché des potentiels réalistes, valable au voisinage d'un minimum x_0, lorsque

[1] La position d'équilibre est alors un point anguleux du potentiel et il n'y a plus isochronisme des petites oscillations. (Écoutons s'accélérer le crépitement de la pièce de monnaie sur le comptoir avant qu'elle s'immobilise.)

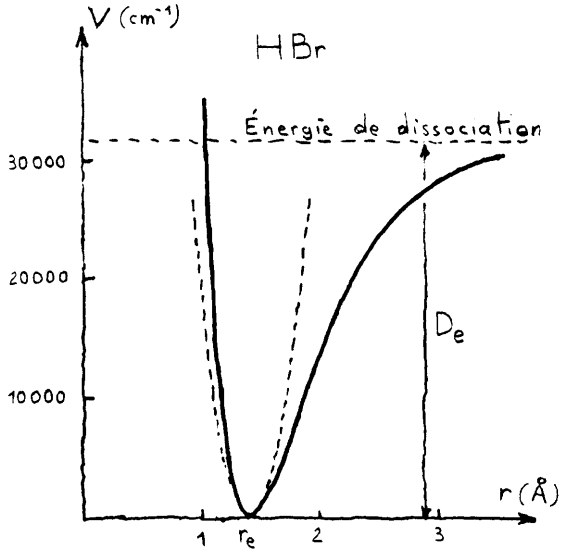


FIG. 6.3 – **Un potentiel interatomique de molécule diatomique**
Les propriétés de la molécule H Br sont bien reproduites par un potentiel empirique décrivant l'interaction entre les atomes H et Br. Ce potentiel est fortement répulsif à courte distance et constant à grande distance comme le potentiel de Morse (en trait plein) : $V(r) = D_e\left[1 - e^{-\beta(r-r_e)}\right]^2$ avec, dans les unités favorites des spectroscopistes, $D_e = 31\,590\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\beta = 1{,}811\,\text{Å}^{-1}$ et $r_e = 1{,}414\,\text{Å}$. Son approximation harmonique (en trait interrompu) a pour expression $V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2$ avec $k = 103\,600\,\mathrm{cm}^{-1}$.
[D'après D.C. Harris & M.D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*, Dover, 1989]

le potentiel peut s'écrire

$$V(x) = V(x_0) + \tfrac{1}{2}V''(x_0)\,(x - x_0)^2 + \cdots\,, \tag{6.1.1}$$

où x_0 est solution de $V'(x_0) = 0$, et $V''(x_0) > 0$. Nous savons, depuis le chapitre 5, section 5E, que le module de la fonction d'onde d'un état lié décroît au delà des points de rebroussement du mouvement classique (les points où l'énergie cinétique s'annule). Les propriétés physiques d'un état lié sont donc relativement peu sensibles à la forme détaillée du potentiel dans les régions extérieures. Nous sommes ainsi fondés à espérer que des états liés bien concentrés — de dispersion ΔX limitée — seront insensibles aux termes supérieurs qui font la différence, croissante, entre ce potentiel et son approximation, dite *harmonique*, $V(x_0) + \frac{1}{2}V''(x_0)\,(x - x_0)^2$, figure **6.3**. C'est précisément cette approximation qui est utilisée en mécanique classique lorsqu'on souhaite étudier les petits mouvements d'un système oscillant au voisinage d'une position d'équilibre.

Nous avons donc au moins une bonne raison (il y en aura d'autres) pour envisager un quanton de masse m dans un potentiel $V(x) = V_0 + \frac{1}{2}k(X - x_0)^2$, $k > 0$. Choisissons l'origine spatiale et le niveau de référence de l'énergie de sorte que $x_0 = 0$ et $V_0 = 0$. Il est par ailleurs commode de remplacer la constante de raideur k de l'oscillateur par la pulsation $\omega := \sqrt{k/m}$ de l'oscillateur classique. Le potentiel s'écrit alors

$$V(X) = \tfrac{1}{2}m\omega^2 X^2\,. \tag{6.1.2}$$

Ainsi, nous allons étudier l'oscillateur harmonique quantique, autrement dit le quanton gouverné par le hamiltonien

$$H := \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 X^2 \,. \tag{6.1.3}$$

Les raisonnements développés dans le chapitre 5, section 5E peuvent être repris dans ce cas pour aboutir à des conclusions légèrement différentes : comme le potentiel croît ici sans limite, il ne peut admettre d'états de diffusion et les seuls états stationnaires sont des états liés. La croissance du potentiel pour les grandes valeurs de $|x|$ y rend la présence du quanton moins probable que dans le cas d'un potentiel constant, et il faut s'attendre à ce que les fonctions d'onde des états liés décroissent plus rapidement que $e^{-\kappa|x|}$.

L'énergie cinétique est nécessairement proportionnelle à P^2 (voir chapitre 5), tandis qu'ici le potentiel est, de son côté, proportionnel à X^2. Puisque les opérateurs X et P sont liés par une relation de commutation (4.2.13) dans laquelle ils jouent des rôles symétriques, le hamiltonien de l'oscillateur harmonique est le plus symétrique dont on puisse rêver pour un quanton. Cette symétrie est à la base d'une élégante méthode de résolution, due à Dirac, que nous allons exposer.

Hors de la théorie quantique, les paramètres m et ω du problème seraient à eux seuls incapables de nous fournir une combinaison caractéristique ayant la dimension d'une énergie. Mais grâce à la constante quantique $\hbar$, les grandeurs caractéristiques du problème $(\hbar, m, \omega)$ fournissent des étalons pour *toutes* les grandeurs mécaniques. On a ainsi des standards d'énergie, de position et de quantité de mouvement :

$$\varepsilon = \hbar\omega \,, \qquad \xi = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \,, \qquad \chi = \sqrt{\hbar m\omega} \,. \tag{6.1.4}$$

On peut alors définir des expressions dédimensionnées pour les opérateurs hamiltonien, position et quantité de mouvement :

$${}^0H = \frac{H}{\varepsilon} \,, \qquad {}^0X = \frac{X}{\xi} \,, \qquad {}^0P = \frac{P}{\chi} \,, \tag{6.1.5}$$

tels que

$${}^0H = \tfrac{1}{2}\big({}^0P^2 + {}^0X^2\big) \,, \tag{6.1.6}$$

avec, en vertu de (4.2.19), toujours la relation de commutation canonique

$$\big[{}^0X, {}^0P\big] = iI \,. \tag{6.1.7}$$

Nous utiliserons désormais ces opérateurs dédimensionnés — quitte à les redimensionner à la fin des calculs. Cette procédure au demeurant revient à travailler dans un système d'unités où $\hbar = 1$, $m = 1$, $\omega = 1$, ce qui est parfaitement licite ; nous garderons donc la notation usuelle pour les opérateurs (X, P, H).

Définissons alors l'opérateur — une fois n'est pas coutume — non-hermitique :

$$a := \tfrac{1}{\sqrt{2}}(X + iP) \,. \tag{6.1.8}$$

Son adjoint s'écrit donc

$$a^\dagger = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(X - iP) \,, \tag{6.1.9}$$

et leur commutateur,

$$\begin{aligned}[a, a^\dagger] &= \tfrac{1}{2}[X + iP, X - iP] \\ &= \tfrac{1}{2}\big(-i[X, P] + i[P, X]\big)\,, \end{aligned} \tag{6.1.10}$$

vaut finalement

$$[a, a^\dagger] = I\,. \tag{6.1.11}$$

Inversement, X et P s'expriment en termes de a et $a^\dagger$,

$$\begin{cases} X = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + a^\dagger)\,, \\ P = \frac{1}{i\sqrt{2}}(a - a^\dagger)\,, \end{cases} \tag{6.1.12}$$

et en ce sens la paire $(a, a^\dagger)$ est équivalente à la paire canonique (X, P). On peut d'ores et déjà utiliser les expressions (6.1.12) pour, compte tenu du commutateur (6.1.11), réécrire le hamiltonien réduit :

$$H = a^\dagger a + \tfrac{1}{2} I\,. \tag{6.1.13}$$

L'importance pour la suite du produit $a^\dagger a$ qui apparaît ici, lui vaut l'attribution d'un symbole

$$N := a^\dagger a\,, \tag{6.1.14}$$

opérateur hermitique en fonction duquel le hamiltonien de l'oscillateur harmonique s'écrit finalement :

$$H = N + \tfrac{1}{2}\,. \tag{6.1.15}$$

Les résultats (6.1.11) et (6.1.13), aussi essentiels que leur calcul est élémentaire, font l'objet de l'exercice **6.2**.

B Le spectre de l'oscillateur

Remarquons tout d'abord qu'en vertu de (6.1.15), les opérateurs H et N commutent et qu'ils ont donc mêmes états propres. Soit v_ν l'un de ces états propres, identifié par la valeur propre de N à laquelle il correspond :

$$N|v_\nu\rangle = \nu|v_\nu\rangle\,. \tag{6.1.16}$$

Puisque la norme de tout vecteur de l'espace des états est positive ou nulle, on a nécessairement : $\|av_\nu\|^2 = \langle v_\nu|a^\dagger a|v_\nu\rangle = \nu\|v_\nu\|^2 \geq 0$, et donc $\nu \geq 0$. Les valeurs propres de N sont *positives ou nulles*.

Examinons maintenant les propriétés plus spécifiques du vecteur $a|v_\nu\rangle$ en le soumettant à l'action de l'opérateur N. Grâce au commutateur (6.1.11), on a

$$\begin{aligned} Na|v_\nu\rangle &= a^\dagger aa|v_\nu\rangle = (aa^\dagger - I)a|v_\nu\rangle = a(N - I)|v_\nu\rangle \\ &= (\nu - 1)a|v_\nu\rangle\,, \end{aligned} \tag{6.1.17}$$

en sorte que si ν est une valeur propre de N, il en va de même pour $\nu - 1$, à condition que cette valeur soit encore positive ou nulle. De plus, partant du vecteur propre $|v_\nu\rangle$, on dispose d'un procédé de construction d'un vecteur associé à la valeur propre $\nu - 1$. On peut, pour cette raison, poser : $|v_{\nu-1}\rangle := a|v_\nu\rangle$, en

notant bien que nous n'avons pas encore normé ces vecteurs à l'unité. On trouve de la même façon

$$Na^\dagger|v_\nu\rangle = (\nu+1)a^\dagger|v_\nu\rangle\,, \tag{6.1.18}$$

et il est donc tout aussi naturel de poser $|v_{\nu+1}\rangle := a^\dagger|v_\nu\rangle$. L'ascension ou la descente dans le spectre à partir de l'état v_ν peuvent ainsi se poursuivre. Par exemple, le vecteur

$$|v_{\nu-m}\rangle := a^m|v_\nu\rangle \tag{6.1.19}$$

est un vecteur propre de $N = a^\dagger a$, associé à la valeur propre $\nu - m$. On a donc

$$\langle v_{\nu-m}|a^\dagger a|v_{\nu-m}\rangle = (\nu-m)\langle v_{\nu-m}|v_{\nu-m}\rangle\,, \tag{6.1.20}$$

autrement dit

$$\nu - m = \frac{\|av_{\nu-m}\|^2}{\|v_{\nu-m}\|^2} \geq 0\,. \tag{6.1.21}$$

La descente doit s'interrompre puisque les valeurs propres négatives sont interdites. Ce ne peut être que par la rencontre d'un vecteur propre v_{ν_0} tel que $\|av_{\nu_0}\|^2 = 0$, donc $a|v_{\nu_0}\rangle = 0$. À quelle valeur propre correspond-il ? On a :

$$N|v_{\nu_0}\rangle = a^\dagger a|v_{\nu_0}\rangle = a^\dagger 0 = 0 = 0|v_{\nu_0}\rangle\,. \tag{6.1.22}$$

La valeur propre de N la plus basse est donc $\nu_0 = 0$. Nous savons déjà que les niveaux d'un quanton à une dimension sont non dégénérés (chapitre 5, section 5D), et l'on peut d'ailleurs démontrer cette propriété par une méthode algébrique dans le cas particulier de l'oscillateur harmonique, exercice **6.4**. Aussi l'état fondamental est unique et nous en notons (pour l'instant) le vecteur propre par $|v_0\rangle$. Par action de $a^\dagger$ on obtient, d'après (6.1.18), le vecteur correspondant à la valeur propre 1, soit $|v_1\rangle = a^\dagger|v_0\rangle$, puis $|v_2\rangle = a^\dagger|v_1\rangle$, et ainsi de suite, tant et si bien que

$$|v_n\rangle = (a^\dagger)^n|v_0\rangle\,, \tag{6.1.23}$$

est le vecteur propre de N correspondant à la valeur propre n.

Le spectre des valeurs propres de N est donc l'ensemble des *entiers naturels*. Les valeurs propres du hamiltonien réduit (6.1.15) sont de la forme $n+\frac{1}{2}$, n entier naturel. Quant aux valeurs propres du hamiltonien (6.1.3), ou énergies des états stationnaires, elles valent, en redimensionnant :

$$E_n = (n+\tfrac{1}{2})\hbar\omega\,, \quad n \in \mathbb{N}\,. \tag{6.1.24}$$

Avec le choix d'origine de l'énergie au minimum du potentiel adopté dans l'écriture de (6.1.3), l'énergie fondamentale de l'oscillateur harmonique est $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$, valeur à partir de laquelle le spectre de H est formé de niveaux $\frac{1}{2}\hbar\omega$, $\frac{3}{2}\hbar\omega$, $\frac{5}{2}\hbar\omega, \ldots$ équidistants de $\hbar\omega$, figure **6.4**. Notons cependant que cette remarquable propriété d'équidistance des niveaux n'est pas aussi caractéristique de l'oscillateur harmonique qu'on pourrait le penser, comme nous le verrons dans la quatrième partie de ce chapitre.

Comme l'énergie des niveaux excités de l'oscillateur harmonique varie par multiples d'un *quantum* d'excitation, indivisible, $\hbar\omega$, les opérateurs aussi utiles que sèchement désignés a, $a^\dagger$ et N, peuvent maintenant être baptisés de façon plus éloquente :

— l'opérateur N est désormais le *nombre de quanta*, ou *nombre d'excitation*, ou

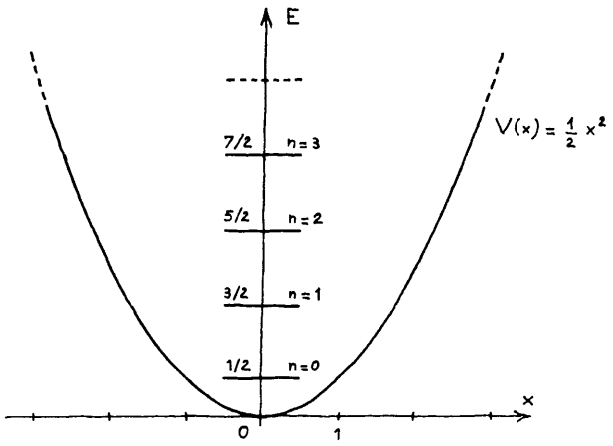


FIG. 6.4 – **Oscillateur harmonique**
Le potentiel, le niveau fondamental et les premiers niveaux excités.

nombre tout court ;
— l'opérateur a, qui fait descendre d'un degré dans l'échelle des états propres, est l'*opérateur de montée* ;
— et de même, $a^\dagger$ est l'*opérateur de descente*.
L'utilisation de ce formalisme pour la description des systèmes de quantons en nombre variable, à laquelle nous faisions allusion en tête de cette section, conduit à dénommer souvent aussi $a^\dagger$, opérateur de *création*, et a, opérateur d'*annihilation*. Nous reviendrons sur ces idées dans le ~~chapitre 12~~.

2 Conséquences et applications

A Spectre de vibration des molécules diatomiques

Considérons une expérience de perte d'énergie d'électrons, du type Franck et Hertz, effectuée sur la molécule CO. Un faisceau d'électrons monoénergétiques (ici 2,05 eV) pénètre dans une chambre de diffusion remplie d'oxyde de carbone gazeux. Parmi les électrons diffusés par les molécules d'oxyde de carbone, on ne détecte que ceux qui
i) sortent de la chambre sous un angle déterminé,
ii) puis sont accélérés par une tension électrique ajustable,
iii) et enfin franchissent avec succès la sélection à une énergie fixe opérée par un analyseur.
Le nombre d'électrons détectés (durant un laps de temps donné) en fonction de la tension accélératrice fournit le spectre représenté sur la figure **6.5**. Le rôle de cette tension est de restituer à l'électron l'énergie perdue au cours de la diffusion, énergie qui a été gagnée par la molécule. Les pics du spectre indiquent clairement que non seulement la molécule a des niveaux excités discrets, mais que ceux-ci sont équidistants (de l'ordre de 0,26 eV). Y aurait-il de l'oscillateur harmonique là-dessous ?

Ce comportement peut s'interpréter à l'aide d'un potentiel entre noyau

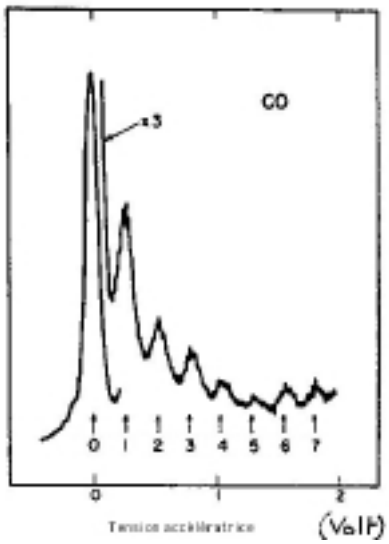


FIG. 6.5 – **Spectre des électrons diffusés par la molécule CO**
La tension accélératrice est égale à la perte d'énergie des électrons au cours de la diffusion. Les flêches indiquent les niveaux de vibration de CO. Le premier pic, $n = 0$, correspond aux électrons de diffusion élastique.
[D'après G.J. Schulz, "Vibrational Excitation of N_2, CO, and H_2 by Electron Impact", *Phys. Rev.* **135** (1964), A988]

de carbone et noyau d'oxygène dont l'allure est indiquée sur la figure **6.2a**. L'équidistance des pics du spectre des électrons diffusés nous autorise en effet à analyser le mouvement de la molécule comme un mouvement oscillatoire quantique.

Il est aisé d'ailleurs de déterminer l'ordre de grandeur des énergies vibrationnelles moléculaires. Si ces vibrations sont dues à un potentiel effectif quasi-harmonique d'origine purement électronique, les paramètres de ce potentiel sont donnés par les valeurs quantiques caractéristiques d'énergie et de longueur associées à l'électron. En d'autres termes, le potentiel doit croître d'environ $\delta E_{\text{él}} \approx R_{\text{y}} = me^4/\hbar^2$ (le Rydberg, soit quelques eV) lorsqu'on s'écarte de son minimum d'une distance $\delta l \approx a_0 = \hbar^2/me^2$ (le rayon de Bohr, de l'ordre de l'Å). La raideur k de l'oscillateur qui spécifie le potentiel harmonique $V = kr^2/2$, est donc fixée, en ordre de grandeur, par la condition $ka_0^2 \approx R_{\text{y}}$, soit, en insérant les expressions théoriques, $k \approx m^3e^8/\hbar^6$. Un oscillateur de masse M (ici une masse nucléaire typique) dans un tel potentiel sera caractérisé par la pulsation $\omega = \sqrt{k/M} \approx (m^3e^8/M\hbar^6)^{1/2}$, à quoi correspondent des énergies vibrationnelles quantiques typiques (voir (6.1.24)) :

$$\hbar\omega = \left(\frac{m^3e^8}{M\hbar^4}\right)^{1/2} = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2}\frac{me^4}{\hbar^2} = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} R_{\text{y}}\,, \tag{6.2.1}$$

où la constante de Rydberg, R_{y}, donne l'ordre de grandeur des excitations électroniques. On a donc, entre l'échelle énergétique des vibrations moléculaires et celle des excitations électroniques, le rapport :

$$\frac{\delta E_{\text{vib}}}{\delta E_{\text{él}}} = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2}. \tag{6.2.2}$$

Pour une molécule typique, telle CO, dont les atomes ont des masses d'une dizaine d'uma, le rapport (6.2.2) vaudra un peu moins de 1%, et les énergies de vibration moléculaires se compteront en dixièmes d'eV. C'est bien l'ordre de grandeur que l'on observe sur la figure **6.5** (0,26 eV).

Quant à la profondeur du potentiel effectif (pas celle de son approximation harmonique qui est infinie), ou *énergie de dissociation* (D_e sur la figure **6.3**), c'est à la thermochimie expérimentale de la déterminer par la mesure de la chaleur de dissociation de la molécule, justement. Notons à ce propos que l'énergie du fondamental, à partir duquel s'effectue la dissociation, est à $\frac{1}{2}\omega$ au dessus du minimum du potentiel. L'énergie expérimentale de dissociation est donc donnée par $D_0 = D_e - \frac{1}{2}\omega$.

L'approximation harmonique décrit tellement bien les premiers niveaux de vibration des molécules diatomiques que les spectroscopistes la prennent systématiquement comme référence pour analyser les raies de transition qu'ils observent. Ils la considèrent comme le premier terme d'un développement en série des énergies d'états de vibration :

$$E_n = \omega_e\big(n+\tfrac{1}{2}\big) - \omega_e x_e\big(n+\tfrac{1}{2}\big)^2 + \omega_e y_e\big(n+\tfrac{1}{2}\big)^3 + \cdots . \tag{6.2.3}$$

Les paramètres ajustables, outre le degré d'excitation n (entier naturel), sont la constante d'oscillateur ω_e (dimension d'une énergie) et les coefficients de corrections anharmoniques $x_e, y_e, \ldots$ (sans dimension). Dans la mesure où cette forme convient — ce qui est généralement le cas pour les molécules diatomiques —, on peut comprendre qualitativement pourquoi la première correction a toute chance d'être négative : à mesure qu'il s'élève en énergie, le quanton accède à l'exploration d'une région plus large (approximativement entre les points de rebroussement du mouvement classique) où les différences entre le potentiel effectif et son approximation harmonique se manifestent, voir figure **6.3**. Or, c'est dans la partie à droite ($x \to +\infty$) que la différence entre le potentiel effectif et son approximation harmonique est dominante. À gauche ($x \to 0$), les deux potentiels ont le même comportement violemment répulsif, la fonction d'onde n'y a qu'une faible amplitude, et le fait que le potentiel effectif soit plus répulsif que le potentiel harmonique (les distances entre noyaux négatives sont bien sûr interdites, alors que l'oscillateur harmonique autorise $x < 0$) importe peu. À droite par contre le potentiel effectif est évasé sur une distance de plus en plus grande par rapport au potentiel harmonique. À mesure que l'on s'élève dans le spectre, la fonction d'onde accède à cette région moins répulsive que le potentiel harmonique. Aussi, quand le nombre d'excitation n augmente, l'état propre est de plus en plus lié par rapport à son approximation d'oscillateur : les niveaux de vibration sont de moins en moins espacés et leur énergie, contrairement aux niveaux de l'oscillateur harmonique ne peut d'ailleurs excéder l'énergie de dissociation D_e. Le succès de ce genre de développement est assuré par la décroissance rapide de ses termes. Pour la molécule $^{14}N_2$ (la précision spectroscopique exige la qualification isotopique), par exemple, on a : $\omega_e = 2\,358{,}57\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 14{,}32\,\mathrm{cm}^{-1}$, et $\omega_e y_e = -0{,}002\,26\,\mathrm{cm}^{-1}$. La deuxième correction anharmonique, $\omega_e y_e$, est donc généralement négligeable.

Un exemple de potentiel anharmonique est le potentiel de Morse, $V(r) = D_e\big[1 - e^{-\beta(r-r_e)}\big]^2$. Il a la forme que l'on attend intuitivement d'un potentiel effectif entre noyaux d'une molécule diatomique (profondeur finie, attractif à longue portée et infiniment répulsif à courte portée, voir figure **6.3**) et les solu-

	Energie $E_n - E_0$ (cm^{-1})		
Niveau n	observée	oscillateur	Morse
5	13 396,5	14 429,5	13 396,5
4	10 923,1	11 543,6	10 923,6
3	8 347,0	8 657,7	8 347,5
2	5 668,0	5 771,8	5 668,2
1	2 885,9	2 885,9	2 885,7

TAB. 6.1 – **Niveaux de vibration de** H Cl
Les énergies d'excitation observées expérimentalement, les énergies des niveaux d'un oscillateur harmonique (dont la raideur est ajustée pour obtenir l'énergie du premier état excité observé), et les énergies des niveaux dans un potentiel de Morse (dont le coefficient d'anharmonicité x_e est ajusté sur le cinquième état excité observé).

tions de l'équation de Schrödinger pour un quanton dans le potentiel de Morse sont connues (exercice **5.16**). Les énergies d'états liés sont exactement de la forme :

$$E_n = \omega_e\big(n + \tfrac{1}{2}\big) - \omega_e x_e\big(n + \tfrac{1}{2}\big)^2, \tag{6.2.4}$$

avec $D_e = \omega_e/4x_e$ et $\beta = 2\sqrt{\pi\mu\omega_e x_e}$, où μ est la masse réduite des deux noyaux. Pour la molécule H Br de la figure **6.3** par exemple, le terme anharmonique $\omega_e x_e$ vaut $45{,}21\,\mathrm{cm}^{-1}$. Le tableau **6.1** permet d'apprécier la qualité de l'approximation harmonique et l'excellente adéquation du potentiel de Morse pour rendre compte des premiers niveaux de vibration de l'acide chlorhydrique.

B Capacité calorifique des solides, modèle d'Einstein

En dépit de sa complexité, la matière dans l'état solide est — comme dans l'état gazeux, et contrairement à l'état liquide — relativement simple à modéliser de manière satisfaisante. La caractéristique de l'état solide est d'être constitué d'ions fortement liés entre eux — et par là-même quasiment immobiles au voisinage de leurs sites individuels — entre lesquels circulent des électrons très légers pratiquement sans lien avec leurs atomes (ou ions) d'origine. L'idée de départ est alors de considérer que l'évolution d'un ion alentour de son site est *indépendante* du mouvement des autres ions. Autrement dit, on ne considère que l'effet moyen de ces autres ions, se traduisant par un potentiel effectif dans lequel évolue, en restant lié à son site, l'ion qui nous intéresse.

Bornons-nous au cas où ce potentiel a la symétrie sphérique. Un ion du solide, si son excitation reste dans des limites convenables, évolue donc dans un potentiel harmonique à trois dimensions, isotrope. Son hamiltonien,

$$\begin{aligned} H &= \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\mathbf{R}^2 \\ &= \sum_{j=1}^{3}\left(\frac{P_j^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 R_j^2\right), \end{aligned} \tag{6.2.5}$$

est la somme des hamiltoniens de trois oscillateurs à une dimension, identiques et indépendants. (R_1 et P_1, par exemple, commutent avec R_2 et P_2, voir chapitre 4,

section 5B, et toute grandeur physique $A(R_1, P_1)$ du premier oscillateur commute avec toute grandeur $B(R_2, P_2)$ relative au second.) Les ions étant eux-mêmes, dans notre modèle, indépendants, on peut maintenant traiter un solide constitué de $\mathcal{N}$ ions comme un ensemble de $3\mathcal{N}$ oscillateurs unidimensionnels, identiques (même masse m, même constante ω), indépendants. Un état stationnaire de ce système est un produit tensoriel (chapitre 1, section 9) d'états stationnaires des oscillateurs élémentaires, identifié donc par leurs nombres d'excitation respectifs $n_1, n_2, \ldots, n_{3\mathcal{N}}$, et dont l'énergie vaut

$$\hbar\omega(n_1 + \tfrac{1}{2}) + \hbar\omega(n_2 + \tfrac{1}{2}) + \cdots + \hbar\omega(n_{3\mathcal{N}} + \tfrac{1}{2}) \, .$$

Tout système en équilibre à la température T (maintenue par un thermostat, ou par le système lui-même s'il comporte assez de constituants élémentaires pour jouer convenablement ce rôle) fluctue parmi ses divers états stationnaires, adoptant chacun d'eux avec une probabilité donnée par la *distribution statistique de Boltzmann* : la probabilité de l'état stationnaire l, d'énergie E_l, est $\mathcal{P}(l) \propto e^{-\beta E_l}$, avec $\beta := 1/kT$ où k est la constante de Boltzmann. (C'est l'apparition d'une seconde énergie caractéristique, kT, à côté de $\hbar\omega$, qui nous incite à garder, dans cette section, des expressions dimensionnées.) Normalisée en bonne et due forme, cette probabilité s'écrit :

$$\mathcal{P}(l) = \frac{e^{-\beta E_l}}{Z} \, , \tag{6.2.6}$$

où apparaît la constante de normalisation, alias la *fonction de partition* du système à la température fixée,

$$Z := \sum_l e^{-\beta E_l} \tag{6.2.7}$$

où la sommation implique, bien entendu, *tous* les états stationnaires du système. Dans ces conditions, l'énergie du système, en moyenne *statistique*, est :

$$\begin{aligned} \overline{E} &= \sum_l E_l \mathcal{P}(l) \\ &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z \, . \end{aligned} \tag{6.2.8}$$

Ici, la fonction de partition de notre cristal, équivalent à $3\mathcal{N}$ oscillateurs indépendants, s'écrit donc :

$$Z(\beta, \mathcal{N}) = \sum_{n_1, n_2, \ldots, n_{3\mathcal{N}}} e^{-\beta\hbar\omega\left[(n_1+\frac{1}{2})+(n_2+\frac{1}{2})+\cdots+(n_{3\mathcal{N}}+\frac{1}{2})\right]} \, . \tag{6.2.9}$$

Ainsi, comme pour tout ensemble de sous-systèmes indépendants, la fonction de partition se factorise,

$$\begin{aligned} Z(\beta, \mathcal{N}) &= \sum_{n_1} e^{-\beta\hbar\omega(n_1+\frac{1}{2})} \sum_{n_2} e^{-\beta\hbar\omega(n_2+\frac{1}{2})} \cdots \sum_{n_3} e^{-\beta\hbar\omega(n_3+\frac{1}{2})} \\ &= \left[z_\omega(\beta)\right]^{3\mathcal{N}}, \end{aligned} \tag{6.2.10}$$

où $z_\omega(\beta)$ est la fonction de partition d'un oscillateur unique de pulsation ω :

$$z_\omega(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^n$$
$$= \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2\sinh\frac{\beta\hbar\omega}{2}} = \frac{e^{\beta\hbar\omega/2}}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\,. \tag{6.2.11}$$

L'énergie moyenne du solide (6.2.8) s'en déduit :

$$\overline{E}(\beta,\mathcal{N}) = 3\mathcal{N}\frac{\hbar\omega}{2}\coth\frac{\beta\hbar\omega}{2}. \tag{6.2.12}$$

Cette fonction d'état — l'énergie interne de la limite thermodynamique — n'est pas, en soi, directement observable, mais ses variations, elles, sont mesurables. En particulier, lorsqu'on élève la température du thermostat, sans autre action sur le solide, celui-ci atteint son nouvel état équilibre, et sa nouvelle énergie moyenne, en absorbant une quantité de chaleur prélevée au thermostat, proportionnelle à l'élévation de température. Le coefficient de proportionnalité est la *capacité calorifique* du solide,

$$C := \frac{\partial\overline{E}}{\partial T} = -k\beta^2\frac{\partial\overline{E}}{\partial\beta}\,, \tag{6.2.13}$$

qui vaut ici :

$$C = 3\mathcal{N}k\left(\frac{\frac{\beta\hbar\omega}{2}}{\sinh\frac{\beta\hbar\omega}{2}}\right)^2. \tag{6.2.14}$$

Cette expression a pour limite à haute température ($\beta\hbar\omega \ll 1$) $C = 3\mathcal{N}k$, valeur indépendante de ω, donc de la substance. On retrouve ainsi la loi de Dulong et Petit que la théorie classique suffit à expliquer. Qu'à la limite $\beta\hbar\omega \ll 1$, le comportement des capacités calorifiques, fondamentalement quantique, soit susceptible d'une explication classique se comprend bien. À haute température, par le biais de la distribution de Boltzmann, les états d'énergie élevée prennent de plus en plus d'importance dans la détermination des propriétés statistiques du système. Or, dans le cas d'un oscillateur quantique à énergie élevée, $E_n \gg \hbar\omega$, l'écart relatif entre deux niveaux consécutifs diminue, $(E_{n+1}-E_n)/E_n \sim 1/n \to 0$, ce qui permet de considérer le spectre d'énergie comme continu et le système comme classique.

Ce modèle des chaleurs spécifiques des solides dû à Einstein (1907) est d'une importance historique fondamentale. En 1900, Planck avait établi la loi qui porte son nom, donnant la distribution spectrale de l'énergie lumineuse émise par un corps chauffé (rayonnement du corps noir), en très bon accord avec les résultats expérimentaux de l'époque. Sa "démonstration" était fondée sur un aménagement ad hoc, pour le moins obscur, de la "méthode statistique" de Boltzmann ; la quantique y faisait irruption (Planck introduisait des "quanta d'énergie") pour la première fois dans l'histoire de la physique, mais d'une façon qui ne pouvait satisfaire ceux qui, comme Einstein, maîtrisaient parfaitement la méthode de Boltzmann. En 1905, Einstein, par une démarche qu'il qualifia lui-même de révolutionnaire, introduisit, de façon heuristique, mais sur la base de raisonnements thermodynamiques statistiques parfaitement fondés, des discontinuités dans l'énergie du champ électromagnétique, les quanta de lumière,

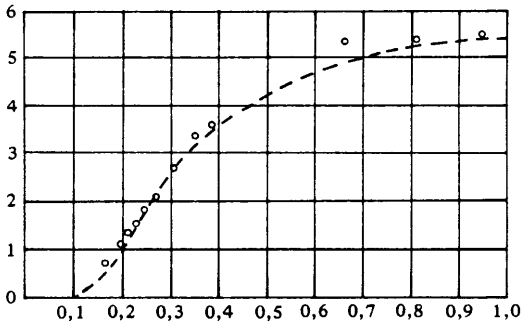


FIG. 6.6 – **La chaleur spécifique des solides**
Les valeurs de la chaleur spécifique molaire, en calories par mole par degré K (1 calorie $\approx 4{,}18$ Joule) sont représentées en fonction de $kT/\hbar\omega = 1/\beta\hbar\omega$.
— Les ronds représentent les valeurs expérimentales de la chaleur spécifique du diamant.
— En trait interrompu, les valeurs de l'expression théorique (6.2.14).
[Figure extraite de A. EINSTEIN, *Annalen der Physik*, vol. XXII, 1907, p. 180 ; traduction : "La théorie du rayonnement de Planck et la théorie des chaleurs spécifiques," in *Albert Einstein, Œuvres choisies*, vol. 1, *Quanta*, Seuil/CNRS "Sources du savoir", Paris 1989.]

et parvint ainsi à retrouver la loi de Planck. Restait à expliquer comment Planck avait pu obtenir la loi qui porte son nom sur la base d'un raisonnement faux. En 1906, Einstein comprit que Planck avait implicitement supposé que l'énergie des oscillateurs, qui dans le modèle considéré émettaient le rayonnement du corps noir, était quantifiée ; croyant raisonner sur l'énergie lumineuse, Planck avait sans le savoir quantifié l'énergie de la matière. Se fondant alors sur la loi de conservation de l'énergie qui veut que si l'énergie lumineuse émise est quantifiée (comme il l'avait supposé en 1905), l'énergie des oscillateurs qui l'émettent doit l'être également, Einstein entreprit de quantifier l'énergie de la matière ; ce qui le conduisit modèle quantique des solides qui vient d'être décrit, aboutissant à la formule (6.2.14) pour la chaleur spécifique.

Le remarquable accord (figure **6.6**) entre les valeurs calculées grâce à la formule (6.2.14) et les valeurs expérimentales à basse température, restées jusqu'alors incompréhensibles, acheva de convaincre Einstein (et les plus perspicaces de ses contemporains) de la fécondité de son approche heuristique.

C Capacité calorifique des solides, modèle de Debye

Il existe cependant un désaccord systématique entre le modèloe d'Einstein et l'expérience aux basses températures (que la figure **6.6** laisse entrevoir). La formule d'Einstein (6.2.14) prédit des chaleurs spécifiques à basse température,

$$C \sim 3\mathcal{N}k \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 e^{-\hbar\omega/kT} , \tag{6.2.15}$$

qui croissent insuffisamment avec la température. On peut perfectionner le modèle représentatif du solide en envisageant de manière un peu plus réaliste les interactions mutuelles des ions, voir figure **6.7**. Toujours pour des petits mouve-

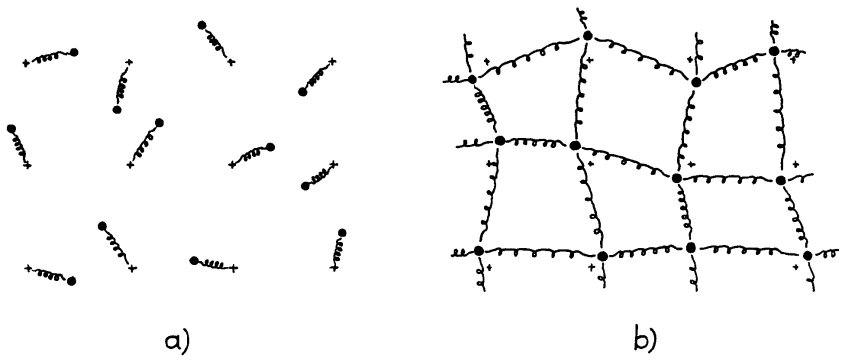


FIG. 6.7 – **Deux modèles de corps solide**
Pour fin d'analyse quantique de la chaleur spécifique des solides, deux modèles se sont avérés aussi fructueux que simples (représentés schématiquement ici en deux dimensions).
a) Le modèle d'Einstein. Chaque ion oscille indépendamment alentour d'un site, dans un potentiel d'oscillateur. Le solide est assimilé à un ensemble d'oscillateurs de même fréquence.
b) Le modèle de Debye. Chaque ion interagit avec ses plus proches voisins par un potentiel d'oscillateur. Le solide est alors équivalent à un ensemble d'oscillateurs de diverses fréquences.

ments, les ions sont encore soumis à des potentiels harmoniques qui les rappellent non plus vers des sites fixes, mais vers leurs voisins mobiles. Le système des $\mathcal{N}$ ions est maintenant assimilable à un ensemble de $3\mathcal{N}$ oscillateurs harmoniques unidimensionnels *couplés*. Comme pour des oscillateurs couplés classiques, il existe $3\mathcal{N}$ combinaisons linéaires des coordonnées des ions, et $3\mathcal{N}$ combinaisons linéaires correspondantes des quantités de mouvement (encore une transformation dite "canonique"), en termes desquelles le hamiltonien devient une somme de $3\mathcal{N}$ hamiltoniens d'oscillateurs *indépendants*. Chacun de ces oscillateurs est appelé un "mode", et la nouveauté, par rapport au modèle d'Einstein, est qu'ils n'ont pas tous la même pulsation.

Quelles sont les valeurs des pulsations de ces oscillateurs ? Le problème, classique, se réduit à un comptage de modes, très simple dans la mesure où l'on considère un échantillon macroscopique, constitué d'un grand nombre d'ions. Dans l'approximation des petits mouvements, le système a un comportement de solide élastique, analogue à une cavité résonante. On peut en compter les modes de vibration en adoptant, par exemple, des conditions aux limites périodiques qui correspondent à des ondes progressives. Les effets de surface importent peu dans le cas d'un échantillon macroscopique dont nous recherchons des propriétés extensives, énergie et capacité calorifique, proportionnelles au nombre d'ions, ou au volume qu'ils occupent. Pour la même raison, la forme de l'échantillon n'intervient pas et nous pouvons aussi bien le considérer comme parallélépipèdique de côtés $\mathcal{L}_x$, $\mathcal{L}_y$, $\mathcal{L}_z$. Les composantes des vecteurs d'onde $\mathbf{k}$ des modes périodiques ont alors pour valeurs

$$k_x = \frac{2\pi}{\mathcal{L}_x} n_x \,, \qquad k_y = \frac{2\pi}{\mathcal{L}_y} n_y \,, \qquad k_z = \frac{2\pi}{\mathcal{L}_z} n_z \,, \tag{6.2.16}$$

où n_x, n_y et n_z sont des entiers algébriques. L'intervalle entre deux valeurs

successives de k_x, par exemple, vaut donc $2\pi/\mathcal{L}_x$. Ces valeurs quoique discrètes sont, l'échantillon étant macroscopique, quasi-continues. Le nombre de valeurs du vecteur d'onde dans le pavé d^3k à l'extrémité du vecteur $\mathbf{k}$ vaut donc :

$$\begin{aligned} n(\mathbf{k}, \mathrm{d}^3k) &\approx \frac{\mathrm{d}k_x}{2\pi/\mathcal{L}_x}\frac{\mathrm{d}k_y}{2\pi/\mathcal{L}_y}\frac{\mathrm{d}k_z}{2\pi/\mathcal{L}_z} = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3}\,\mathrm{d}^3k \\ &= \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3}\,k^2\,\mathrm{d}k\,\mathrm{d}^2\hat{k}\,, \end{aligned} \tag{6.2.17}$$

en faisant apparaître le volume $\mathcal{V} = \mathcal{L}_x\mathcal{L}_y\mathcal{L}_z$ de l'échantillon, ainsi que le volume du pavé en coordonnées sphériques. Un milieu élastique est non-dispersif ; la vitesse de propagation d'une onde, $v = \omega/k$, y est indépendante de la pulsation, et l'on a donc : $k^2\,\mathrm{d}k = v^{-3}\,\omega^2\,\mathrm{d}\omega$. Enfin, le mouvement de vibration est tridimensionnel ; pour une valeur de $\mathbf{k}$, on a trois modes de base de polarisation : un mode longitudinal et deux modes transverses avec, dans un milieu élastique, leurs vitesses de propagation respectives, v_l et v_t (fonctions des modules d'élasticité longitudinal et transverse du matériau dit "solide"). Après sommation sur toutes les directions du vecteur $\mathbf{k}$, on obtient le nombre de modes dont la pulsation est comprise entre ω et $\omega + \mathrm{d}\omega$, à savoir :

$$n(\omega, \mathrm{d}\omega) = K\,\omega^2\,\mathrm{d}\omega\,, \tag{6.2.18}$$

où

$$K = \frac{\mathcal{V}}{2\pi^2}\left(\frac{1}{{v_\mathrm{l}}^3} + \frac{2}{{v_\mathrm{t}}^3}\right). \tag{6.2.19}$$

Le nombre total de modes, $\sum n(\omega, \mathrm{d}\omega)$, autrement dit le nombre total d'oscillateurs unidimensionnels, est fixé et égal à $3\mathcal{N}$. Il est donc donné par une intégration de (6.2.18) nécessairement limitée à une pulsation de coupure, ou "fréquence de Debye", ω_D, telle que

$$3\mathcal{N} = \int_0^{\omega_\mathrm{D}} \mathrm{d}\omega\,K\,\omega^2 = \frac{K}{3}{\omega_\mathrm{D}}^3\,, \tag{6.2.20}$$

d'où l'expression de la valeur de cette fréquence en termes des caractéristiques de l'échantillon,

$$\omega_\mathrm{D} = \left(\frac{9N}{K}\right)^{1/3}. \tag{6.2.21}$$

La fonction de partition du système est factorisable puisque celui-ci est équivalent à $3\mathcal{N}$ oscillateurs *indépendants*. Ainsi, les oscillateurs dont la pulsation est comprise entre ω et $\omega+\mathrm{d}\omega$, ont pour fonction de partition $\left[z_\omega(\beta)\right]^{n(\omega,\mathrm{d}\omega)}$, et pour les $\mathcal{N}$ ions, ou $3\mathcal{N}$ oscillateurs *indépendants*, on a maintenant $Z(\beta, \mathcal{N}) = \prod \left[z_\omega(\beta)\right]^{n(\omega,\mathrm{d}\omega)}$, autrement dit, compte tenu de (6.2.18) et (6.2.11) :

$$\begin{aligned} \ln Z(\beta, \mathcal{N}) &= \sum n(\omega, \mathrm{d}\omega)\,\ln z_\omega(\beta) = \int_0^{\omega_\mathrm{D}} \mathrm{d}\omega\,K\,\omega^2 \ln\left(\frac{e^{\beta\hbar\omega/2}}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right) \\ &= K\int_0^{\omega_\mathrm{D}} \mathrm{d}\omega\,\omega^2\left[\tfrac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln\left(e^{\beta\hbar\omega}-1\right)\right]. \end{aligned} \tag{6.2.22}$$

Au moyen de (6.2.8), on obtient, par un calcul élémentaire, l'énergie moyenne

$$\overline{E} = K\hbar\left(\frac{\omega_\mathrm{D}^4}{8} + \int_0^{\omega_\mathrm{D}} \mathrm{d}\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right), \tag{6.2.23}$$

et enfin, à l'aide de (6.2.13) et de l'expression de K tirée de (6.2.21), la capacité calorifique

$$C = 9\mathcal{N}k\frac{(\beta\hbar)^2}{\omega_{\mathrm{D}}^3}\int_0^{\omega_{\mathrm{D}}}\mathrm{d}\omega\,\omega^4\frac{e^{\beta\hbar\omega}}{\left(e^{\beta\hbar\omega}-1\right)^2}\,. \tag{6.2.24}$$

Celle-ci est bien une grandeur extensive, proportionnelle au nombre d'ions $\mathcal{N}$. À haute température $\beta \to 0$ (ou, plus précisément, $\beta\hbar\omega \leq \beta\hbar\omega_{\mathrm{D}} \ll 1$), on a $e^{\beta\hbar\omega}\left(e^{\beta\hbar\omega}-1\right)^{-2} \sim (\beta\hbar\omega)^{-2}$ et il s'ensuit, fort heureusement, que $C \to 3\mathcal{N}k$. Cette capacité calorifique tend donc encore vers la limite avérée de Dulong et Petit, et son allure générale en fonction de la température reste d'ailleurs bien celle qui était déjà représentée sur la figure **6.6**. Enfin, l'expression (6.2.24) peut, en introduisant la variable sans dimension $x = \beta\hbar\omega$, se réécrire :

$$C = \frac{9\mathcal{N}k}{(\beta\hbar\omega_{\mathrm{D}})^3}\int_0^{\beta\hbar\omega_{\mathrm{D}}}\mathrm{d}x\,\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}\,. \tag{6.2.25}$$

Nous voyons ainsi qu'à basse température ($\beta\hbar\omega_{\mathrm{D}} \gg 1$), la capacité calorifique de Debye se comporte comme β^{-3}, autrement dit comme T^3 ; exactement :

$$C \underset{T\ll T_{\mathrm{D}}}{\sim} 3\mathcal{N}k\frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{T_{\mathrm{D}}}\right)^3, \tag{6.2.26}$$

en introduisant la "température de Debye" $T_{\mathrm{D}} = \hbar\omega_{\mathrm{D}}/k$. Ce comportement croissant avec la température plus rapidement que dans le cas du modèle d'Einstein (6.2.15) est très bien vérifié expérimentalement.

3 États stationnaires de l'oscillateur harmonique

A Propriétés

Simplifions désormais la notation (6.1.23) des vecteurs propres du hamiltonien. Puisque les valeurs propres $n+\frac{1}{2}$ sont non dégénérées, l'entier n, positif ou nul, suffit pour identifier *le* vecteur propre correspondant, que nous décidons *normé à l'unité* et que nous notons $|n\rangle$. Deux vecteurs propres d'un opérateur hermitique correspondant à des valeurs propres différentes sont nécessairement orthogonaux ; on a donc

$$\langle n|n'\rangle = \delta_{nn'}\,. \tag{6.3.1}$$

Cet ensemble de vecteurs propres du hamiltonien de l'oscillateur constitue une base orthonormée de l'espace des états.

Récapitulons les propriétés déjà obtenues :

$$\begin{aligned} N|n\rangle &= n|n\rangle\,,\\ H|n\rangle &= E_n|n\rangle\,, \end{aligned} \tag{6.3.2}$$

avec

$$E_n = \left(n+\tfrac{1}{2}\right). \tag{6.3.3}$$

En ce qui concerne l'action de l'opérateur de descente sur un de ces vecteurs, sachant déjà que

$$a|n\rangle = \lambda_n|n-1\rangle\,,\quad n \geq 1\,, \tag{6.3.4}$$

nous en déduisons $\langle n|a^\dagger a|n\rangle = |\lambda_n|^2\langle n-1|n-1\rangle = |\lambda_n|^2$, et donc, puisque les vecteurs propres sont normés :

$$|\lambda_n|^2 = n\,. \tag{6.3.5}$$

Nous restons libres de choisir la phase du nombre complexe λ_n qui ne peut avoir d'implication physique. Tradition et simplicité se conjuguent en prenant λ_n réel positif :

$$\lambda_n = \sqrt{n}. \tag{6.3.6}$$

En appliquant l'opérateur de montée aux deux membres de (6.3.4), on obtient alors

$$a^\dagger a|n\rangle = \sqrt{n}\,a^\dagger|n-1\rangle\,, \tag{6.3.7}$$

mais, par ailleurs,

$$a^\dagger a|n\rangle = N|n\rangle = n|n\rangle\,, \tag{6.3.8}$$

si bien que l'on a, finalement :

$$\begin{cases} a|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle & \text{si } n \geq 1, \\ a|0\rangle = 0\,, & \\ a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle & \text{si } n \geq 0. \end{cases} \tag{6.3.9}$$

Ces relations ont une importance considérable. Elles sont en particulier l'outil indispensable pour la plupart des calculs concernant l'oscillateur harmonique. Un "truc" mnémotechnique : le facteur numérique est, dans tous les cas, la racine de la plus grande des valeurs propres figurant dans les deux membres. Une mise en garde : il ne faut pas confondre vecteur d'état fondamental $|0\rangle$ et vecteur nul 0 (dans une écriture certes un peu relâchée). La dernière des relations (6.3.9) permet de construire formellement, à partir de ce fondamental, la suite des états propres, $|1\rangle = a^\dagger|0\rangle$, $|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}a^\dagger|1\rangle$, $|3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}a^\dagger|2\rangle$,... , récurrence qui se résout en

$$|n\rangle = \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle\,. \tag{6.3.10}$$

Les opérateurs de montée et de descente ne sont pas hermitiques, ni même normaux : ils ne commutent pas avec leurs adjoints respectifs, c'est-à-dire l'un avec l'autre, voir (6.1.11). Ils n'ont même pas d'inverses. C'est immédiat pour l'opérateur a, au vu de la deuxième relation (6.3.9), car il ne peut y avoir d'opérateur qui appliqué au vecteur nul nous ramènerait au vecteur $|0\rangle$! Il en va alors de même pour son adjoint $a^\dagger$.

Munis de l'outillage (6.3.9), nous sommes maintenant équipés pour calculer très simplement les propriétés physiques des états propres du hamiltonien. Toute grandeur physique, nécessairement fonction de la position X et de la quantité de mouvement P, doit d'abord être exprimée en fonction du couple équivalent $(a, a^\dagger)$, à l'aide de (6.1.12). Utilisant (6.3.9), on obtient immédiatement les valeurs moyennes dans un état propre $|n\rangle$, à commencer par

$$\langle X\rangle_n = \langle n|\tfrac{1}{\sqrt{2}}(a + a^\dagger)|n\rangle\,, \tag{6.3.11}$$

si bien que

$$\langle X\rangle_n = \langle P\rangle_n = 0\,, \tag{6.3.12}$$

comme il se doit, compte-tenu de l'invariance du hamiltonien par réflexion.

On peut passer aux puissances supérieures de X et P, par exemple

$$X^2 = \tfrac{1}{2}\big(a^2 + aa^\dagger + a^\dagger a + a^{\dagger 2}\big) \tag{6.3.13}$$

qui, avec l'appoint du commutateur (6.1.11) s'écrit aussi bien :

$$X^2 = \tfrac{1}{2}\big(a^2 + 2a^\dagger a + a^{\dagger 2}\big) = \tfrac{1}{2}\big(a^2 + a^{\dagger 2}\big) + N + \tfrac{1}{2}\,. \tag{6.3.14}$$

L'action, sur un état $|n\rangle$, de l'opérateur X^2 ainsi décomposé se calcule alors facilement. Par utilisations répétées de (6.3.9) nous trouvons, comme de bien entendu, que l'opérateur $a^{\dagger 2}$ fait monter de deux degrés dans l'échelle des états $|n\rangle$:

$$a^{\dagger 2}|n\rangle = \sqrt{n}\, a^\dagger |n+1\rangle = \sqrt{n(n+1)}\,|n+2\rangle\,. \tag{6.3.15}$$

En vertu de l'orthogonalité des mêmes états nous avons donc

$$\langle a^{\dagger 2}\rangle_n = \langle n|a^{\dagger 2}|n\rangle = 0\,, \tag{6.3.16}$$

et aussi bien :

$$\langle a^2\rangle_n = \langle n|a^2|n\rangle = \overline{\langle n|a^{\dagger 2}|n\rangle} = 0\,. \tag{6.3.17}$$

Il ne reste que l'opérateur $N + \frac{1}{2}$ pour contribuer, trivialement, à la valeur moyenne de X^2, et il en va de même pour P^2. Finalement :

$$\langle X^2\rangle_n = \langle P^2\rangle_n = n + \tfrac{1}{2}\,. \tag{6.3.18}$$

On en déduit les dispersions (1.7.1),

$$\Delta_n X = \Delta_n P = \sqrt{n + \tfrac{1}{2}}\,, \tag{6.3.19}$$

soit, en redimensionnant :

$$\begin{cases} \Delta_n X = \sqrt{n + \frac{1}{2}}\,\sqrt{\hbar/m\omega}\,, \\ \Delta_n P = \sqrt{n + \frac{1}{2}}\,\sqrt{\hbar m\omega}. \end{cases} \tag{6.3.20}$$

On vérifie que leur produit satisfait, comme il se doit, l'inégalité de Heisenberg :

$$\Delta_n X\,\Delta_n P = \big(n + \tfrac{1}{2}\big)\hbar \geq \tfrac{1}{2}\hbar\,. \tag{6.3.21}$$

Notons que lorsqu'on s'élève dans le spectre, ces dispersions finissent par croître comme $\sqrt{n}$, ou comme la racine de l'énergie, tandis que dans l'état fondamental, elles saturent l'inégalité de Heisenberg : $\Delta_0 X\,\Delta_0 P = \hbar/2$.

Même dans l'état fondamental, les dispersions en X et P d'un oscillateur harmonique quantique ne sont pas nulles. C'est là une caractéristique typiquement quantique : la position et la quantité de mouvement d'un oscillateur harmonique classique sont rigoureusement nulles dans son état de plus basse énergie (nulle). Ces "fluctuations de point zéro", comme l'on dit, sont d'une extrême importance. Elles expliquent en particulier que l'hélium ne se solidifie pas à la pression ordinaire, même à température nulle.

Avec les vecteurs $|n\rangle$, nous avons maintenant *tous* les états propres du hamiltonien (6.1.3) ; l'oscillateur harmonique n'a pas d'autres états stationnaires : il

n'y a pas d'états de diffusion. Réapparaît ici, sous son avatar quantique, la propriété du potentiel de l'oscillateur harmonique classique d'être *confinant*. Puisque le potentiel croît sans atteindre de plateau à l'infini, la liberté asymptotique de la particule est supprimée.

Revenons au hamiltonien (6.1.3). Il est somme de deux termes incompatibles : l'énergie cinétique $E_{\rm c}$ et l'énergie potentielle $E_{\rm p}$ ne commutent pas. On peut calculer, grâce à (6.3.18), leurs valeurs moyennes,

$$\langle E_{\rm c}\rangle_n = \langle E_{\rm p}\rangle_n = \tfrac{1}{2}\big(n+\tfrac{1}{2}\big)\hbar\omega\,. \tag{6.3.22}$$

Ces valeurs moyennes contribuent donc chacune également à l'énergie propre (6.3.3), ce qui n'est qu'à moitié surprenant au vu de la symétrie spécifique ($X \leftrightarrow P$) du hamiltonien de l'oscillateur harmonique, déjà à l'origine de la propriété analogue dont jouissent les valeurs moyennes (temporelles) de l'oscillateur classique. Cette relation d'égalité entre les valeurs moyennes de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle résulte du théorème du viriel appliqué au cas particulier de l'oscillateur harmonique, voir exercice **5.25**.

B Fonctions d'onde des états stationnaires

La méthode algébrique de Dirac nous a permis de déterminer le spectre d'énergie et les valeurs moyennes des grandeurs physiques de l'oscillateur en évitant toute considération sur les fonctions d'onde. Mais pour obtenir les densités de probabilité de localisation, il nous faut les fonctions d'onde en réalisation "x". Le problème général a été décrit dans le chapitre 5, section 5 : la fonction d'onde d'un état stationnaire est de la forme (dédimensionnée)

$$\Phi_n(x;t) = e^{-iE_n t}\varphi_n(x)\,, \tag{6.3.23}$$

où $\varphi_n(x)$ est la fonction d'onde à l'instant $t = 0$:

$$\varphi_n(x) = \langle x|n\rangle\,. \tag{6.3.24}$$

L'utilisation des opérateurs de montée et de descente va encore s'avérer commode en nous épargnant la résolution de l'équation différentielle du second ordre (5.5.7). Dans la réalisation "x", nous avons $X = x$ et $P = -i\partial/\partial x$, d'où l'opérateur de descente :

$$\begin{aligned} a &= \tfrac{1}{\sqrt{2}}(X+iP)\,,\\ &= \tfrac{1}{\sqrt{2}}\Big(x+\frac{\partial}{\partial x}\Big)\,. \end{aligned} \tag{6.3.25}$$

De la même façon, l'opérateur de création a pour expression :

$$a^\dagger = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\Big(x-\frac{\partial}{\partial x}\Big)\,. \tag{6.3.26}$$

(Notez qu'en réalisation "x", ce n'est pas parce qu'un opérateur différentiel est réel qu'il est nécessairement hermitique !)

Commençons par considérer l'état fondamental, caractérisé par la propriété $a|0\rangle = (1/\sqrt{2})(X+iP)|0\rangle = 0$; autrement dit, en réalisation "x", sa fonction d'onde

doit satisfaire la condition : $(1/\sqrt{2})(x + \mathrm{d}/\mathrm{d}x)\langle x|0\rangle = 0$. Ladite fonction d'onde est donc solution de l'équation différentielle

$$\Big(x + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\Big)\varphi_0(x) = 0\,, \tag{6.3.27}$$

soit, à un facteur constant près : $\varphi_0(x) = A\exp(-x^2/2)$. Reste à normer cette fonction à l'unité. On doit ainsi avoir :

$$\begin{aligned} 1 &= \|\varphi_0\|^2 \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\,\big|\varphi_0(x)\big|^2 = |A|^2\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\,e^{-x^2} \\ &= |A|^2\sqrt{\pi}\,. \end{aligned} \tag{6.3.28}$$

Comme toujours, il nous reste liberté de choix d'une phase constante. Décidant de prendre A réelle positive, la fonction d'onde du fondamental a finalement pour expression :

$$\varphi_0(x) = \pi^{-1/4}\,e^{-x^2/2}\,. \tag{6.3.29}$$

À partir de cette fonction d'onde, il ne reste qu'à construire celles des états excités, normées, par applications répétées de l'opérateur de montée $a^\dagger$ dans sa réalisation (6.3.26). On a ainsi, grâce encore à (6.3.9),

$$\begin{aligned} \varphi_1(x) = a^\dagger\varphi_0(x) &= \tfrac{1}{\sqrt{2}}\Big(x - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\Big)\pi^{-1/4}e^{-x^2/2}\,, \\ &= \pi^{-1/4}e^{-x^2/2}\,\sqrt{2}\,x\,, \end{aligned} \tag{6.3.30}$$

puis

$$\begin{aligned} \varphi_2(x) = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\,a^\dagger\,\varphi_1(x) &= \tfrac{1}{\sqrt{2}}\tfrac{1}{\sqrt{2}}\Big(x - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\Big)\pi^{-1/4}e^{-x^2/2}\,\sqrt{2}\,x\,, \\ &= \pi^{-1/4}e^{-x^2/2}\tfrac{1}{\sqrt{2}}\big(2x^2 - 1\big)\,, \end{aligned} \tag{6.3.31}$$

et ainsi de suite.

Les expressions de ces fonctions d'onde pour les premiers niveaux excités sont données dans le tableau **6.2**. Elles font apparaître, en facteur, des polynômes qui jouissent, en bonne orthogonalité, de toutes sortes de propriétés. Mais il est préférable de réserver ces plaisirs à l'intimité d'un exercice **6.6**. L'expression coutumière de ces polynômes, facteur de normalisation compris, offre ici moins d'intérêt que les fonctions d'onde elles-mêmes.

Redimensionner ces résultats ne doit pas présenter de difficulté : en vertu de (6.1.4) et (6.1.5) il suffit d'effectuer les remplacements $x \to \sqrt{m\omega/\hbar}\,x$ et $E_n \to E_n/\hbar\omega$. Mais il faut prêter attention à la dimension de la fonction d'onde. En effet, $|\varphi_n(x)|^2\mathrm{d}x$ représente la probabilité (sans dimension) de localisation dans le domaine $(x, x + \mathrm{d}x)$; aussi $\varphi_n(x)$ a-t-elle pour dimension l'inverse de la racine carrée d'une longueur. Il faut donc finalement effectuer le remplacement :

$$\varphi_n(x) \to \Big(\frac{m\omega}{\hbar}\Big)^{1/4}\,\varphi_n\Big(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\Big)\,. \tag{6.3.32}$$

Les fonctions d'onde des premiers états excités sont représentées sur la figure **6.8**. On remarque d'emblée que, comme prévu dans le chapitre 5, section 5E,

.	...	.....
6	$\frac{13}{2}$	$\frac{1}{12\sqrt{5}}(8x^6 - 60x^4 + 90x^2 - 15)\,\varphi_0(x)$
5	$\frac{11}{2}$	$\frac{1}{2\sqrt{15}}(4x^5 - 20x^3 + 15x)\,\varphi_0(x)$
4	$\frac{9}{2}$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}(4x^4 - 12x^2 + 3)\,\varphi_0(x)$
3	$\frac{7}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}(2x^3 - 3x)\,\varphi_0(x)$
2	$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(2x^2 - 1)\,\varphi_0(x)$
1	$\frac{3}{2}$	$\sqrt{2}\,x\,\varphi_0(x)$
0	$\frac{1}{2}$	$\varphi_0(x) = \pi^{-1/4}e^{-x^2/2}$
n	E_n	$\varphi_n(x)$

TAB. 6.2 – **Caractéristiques des premiers niveaux d'un oscillateur**
Les énergies, et les fonctions d'onde en fonction de la position (dédimensionnées).

la fonction d'onde du énième état excité possède n zéros. Également annoncé (chapitre 5, section 5D), puisque notre potentiel est pair ($V(x) = V(-x)$) ladite fonction d'onde a la parité de n : $\varphi_n(-x) = (-)^n\,\varphi_n(x)$. Cette remarque anodine peut simplifier utilement les calculs sur les grandeurs physiques dans les états stationnaires (valeurs moyennes, dispersions, probabilités de transition), lorsqu'il faut recourir aux fonctions d'onde. Ces calculs font toujours intervenir les fonctions d'onde au sein d'intégrales sur la droite réelle qui, lorsque les grandeurs sont paires ou impaires, se ramènent à des intégrales sur une demi-droite ou s'annulent. De plus, la symétrie spécifique ($X \leftrightarrow P$) du hamiltonien de l'oscillateur (6.1.6) implique que les fonctions d'onde $\hat{\varphi}_n$ en réalisation "p" (revoir chapitre 4, section 3) sont exactement de la même forme que les φ_n à un facteur près. Effectivement (exercices **6.7** et **6.8**), on trouve que $\hat{\varphi}_n = (-i)^n\,\varphi_n$ pour les fonctions d'onde dédimensionnées.

En possession des fonctions d'onde en réalisation "x", nous pouvons examiner la probabilité de localisation du quanton sur $(x, x + \mathrm{d}x)$ lorsqu'il est dans le n-ième état excité : $\mathcal{P}_n(x, \mathrm{d}x) = |\varphi_n(x)|^2 \mathrm{d}x$. Les densités de probabilité de localisation des états les plus bas sont représentées sur la figure **6.9**.

4 Applications

A À la recherche d'une limite classique

Nous pouvons alors tenter une comparaison entre l'oscillateur harmonique quantique et son homologue classique. Considérons un quanton et une particule classique de même masse, soumis à un même potentiel harmonique, l'un et l'autre dans un état d'énergie fixée E. Peut-on, pour la comparer à la densité de probabilité de localisation du quanton, définir une densité de probabilité spatiale pour la particule classique ?

Il suffit à cet effet, de se demander quelle est la probabilité de trouver la particule classique sur le segment infinitésimal $(x, x + \mathrm{d}x)$ à un instant quelconque ; autrement dit, l'aspect statistique est introduit ici par le choix aléatoire de

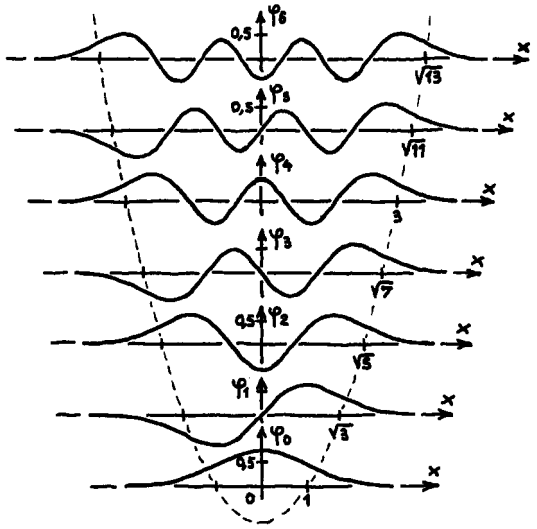


FIG. 6.8 – **États stationnaires de l'oscillateur**
Les fonctions d'onde dédimensionnalisées $\varphi_n(x)$ du fondamental et des six premiers états excités. Pour chaque état, les "points tournants" (les points de rebroussement du mouvement classique de même énergie) sont indiqués. Noter le nombre n de nœuds et la parité $(-)^n$ de la fonction-d'onde du niveau n.

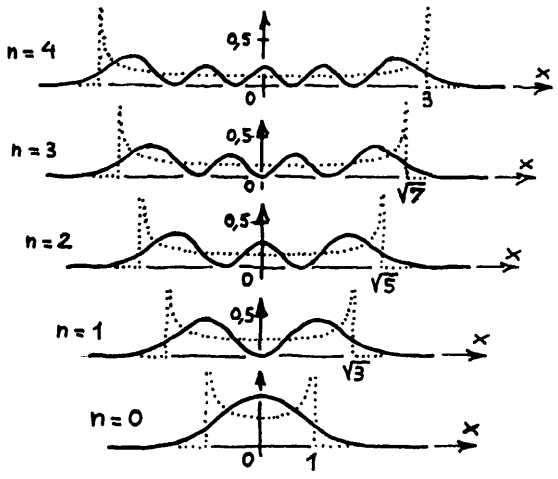


FIG. 6.9 – **Densités de probabilité de localisation**
a) En trait plein, les densités de probabilité de localisation $w^{\rm q}_{E_n}(x) = |\varphi_n(x)|^2$ du quanton dans l'état fondamental et dans les quatre premiers états excités,
b) En pointillé, les densités de probabilité de localisation $w^{\rm cl}_{E_n}(x)$, voir équation (6.4.3), d'une particule classique de même énergie totale E_n. Cette particule ne peut s'aventurer au-delà des points de rebroussement x_{E_n}, tels que $E_n = n + \frac{1}{2} = x^2_{E_n}/2$.

l'instant d'observation. Cette probabilité infinitésimale $\mathcal{P}^{\rm cl}(x,\mathrm{d}x)$ est proportionnelle au temps $\mathrm{d}t$ que passe la particule, lors de son mouvement (classique), sur le segment $(x, x+\mathrm{d}x)$: $\mathcal{P}^{\rm cl}(x,\mathrm{d}x) = \mathrm{d}t/\tau$, où $\tau = T/2$ est la demi-période du mouvement (pendant une période complète T, la particule passe deux fois en chaque point). La durée $\mathrm{d}t$ de parcours du segment $(x, x+\mathrm{d}x)$ étant inversement proportionnelle à la vitesse $v(x)$ de la particule, ou plutôt à son module, $\mathrm{d}t = \mathrm{d}x/|v(x)|$, on a en définitive :

$$\mathcal{P}^{\rm cl}(x,\mathrm{d}x) = \frac{2}{T}\frac{\mathrm{d}x}{|v(x)|}\,. \tag{6.4.1}$$

Pour un mouvement oscillatoire harmonique classique d'amplitude a, la conservation de l'énergie permet d'écrire $E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 = \frac{1}{2}m\omega^2a^2$, d'où $|v(x)| = \omega\sqrt{a^2-x^2}$ (la vitesse doit effectivement s'annuler aux points où la particule rebrousse chemin). Compte-tenu de l'expression de la période $T = 2\pi/\omega$, on obtient :

$$\mathcal{P}^{\rm cl}(x,\mathrm{d}x) = \begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}x}{\pi\sqrt{a^2-x^2}} & \text{si } |x| < a\,, \\ 0 & \text{si } |x| > a\,. \end{cases} \tag{6.4.2}$$

Il est aisé (et rassurant) de vérifier que la probabilité ainsi obtenue est correctement normée. On en déduit enfin la densité de probabilité classique

$$w_E^{\rm cl}(x) = \begin{cases} \dfrac{1}{\pi\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}-x^2}} & \text{si } |x| < \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}\,, \\ 0 & \text{si } |x| > \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}\,, \end{cases} \tag{6.4.3}$$

où le mouvement est caractérisé par son énergie.

La figure **6.9** représente quelques densités de probabilité de localisation du quanton dans un état stationnaire d'énergie E_n ($n = 0, 1, \ldots, 4$) et de la particule classique qui aurait la même énergie. Qualitativement, on vérifie que la "largeur" de la densité quantique $w^{\rm q}_{E_n}(x) = |\varphi_n(x)|^2$, tout en variant, reste de l'ordre de l'amplitude classique (dédimensionnée) $a = \sqrt{2E_n}$, propriété qui était attendue au regard de la dispersion (6.3.20) et de la conservation de l'énergie :

$$\Delta_n X = \sqrt{n+\tfrac{1}{2}} = \sqrt{E_n} = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\,a\,. \tag{6.4.4}$$

Mais surtout, la comparaison des densités de probabilité quantique et classique montre qu'à basse énergie (ici, dans l'état fondamental) le quanton est bien quantique : il n'a rien d'une particule classique. Par contre, à haute énergie, $E \gg \hbar\omega$, on voit que les densités de probabilité (moyennées sur une longueur typique qui va en s'amenuisant à mesure que l'énergie augmente) revêtent des aspects analogues aux densités de probabilité classiques.

Ainsi, les états d'énergies élevées reproduisent certaines propriétés de la particule (densité de probabilité de localisation, continuum d'énergies) et sont parfois qualifiés de "classiques". Mais l'appellation est un tantinet abusive ; quel que soit l'instant, la position moyenne $\langle X\rangle$ du quanton dans un état stationnaire (c'est-à-dire d'énergie déterminée) est irrémédiablement nulle : dans un tel état, l'oscillateur quantique n'oscille pas. Les états du quanton qui dans une certaine limite reproduiraient le comportement oscillant de la particule classique restent donc à trouver. Ce sera l'objet de la section 5.

B Évolution temporelle

Envisageons maintenant des états dont l'évolution temporelle est moins triviale que celle des vecteurs propres du hamiltonien. Tout vecteur d'état est développable sur ces vecteurs propres dont l'ensemble constitue une base de l'espace des états.

Intéressons nous, par exemple, au devenir d'un état non-stationnaire particulièrement simple qui, à l'instant origine $t = 0$, a pour expression

$$|\psi(t=0)\rangle = \tfrac{1-i}{2}|0\rangle + \tfrac{1+i}{2}|1\rangle \tag{6.4.5}$$

(une combinaison normée de l'état fondamental et du premier état excité, avec une phase relative $\pi/2$). Ce n'est pas un état propre du hamiltonien ; les probabilités du fondamental (énergie $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$) et du premier état excité (énergie $E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega$) valent respectivement $|(1\mp i)/2|^2 = \frac{1}{2}$. On en déduit immédiatement les valeurs moyennes à $t = 0$: $\langle H\rangle_0 = \frac{1}{2}E_0 + \frac{1}{2}E_1 = \hbar\omega$, $\langle H^2\rangle_0 = \frac{1}{2}E_1^2 + \frac{1}{2}E_1^2 = \frac{5}{4}(\hbar\omega)^2$, et la dispersion $\Delta_0 H = \frac{1}{2}\hbar\omega$. Comme on l'a vu au chapitre 3, l'état du quanton à l'instant t, évolué de l'état initial dans un potentiel d'oscillateur, est obtenu par action de l'opérateur d'évolution : $|\psi(t)\rangle = U(t,0)|\psi(0)\rangle = \exp(-iHt/\hbar)|\psi(0)\rangle$, en sorte que :

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \tfrac{1-i}{2}e^{-i\omega t/2}|0\rangle + \tfrac{1+i}{2}e^{-i3\omega t/2}|1\rangle\,, \\ &= \tfrac{1}{\sqrt{2}}e^{-i(\omega t/2+\pi/4)}\Big[|0\rangle + e^{-i(\omega t-\pi/2)}|1\rangle\Big]\,. \end{aligned} \tag{6.4.6}$$

Qu'en est-il d'abord de la valeur moyenne $\langle H\rangle_t$ de H et de sa dispersion à l'instant t ? Pas de problème, le hamiltonien, indépendant du temps, est une constante du mouvement (il commute avec l'opérateur d'évolution) ainsi donc que tous les moments de sa distribution : $\langle H\rangle_t = \hbar\omega$, $\Delta_t H = \frac{1}{2}\hbar\omega$, etc. (voir (3.5.4), ou calculer explicitement ces valeurs à l'aide de l'expression (6.4.6)).

L'expression de la fonction d'onde du quanton, en représentation "x", à tout instant est

$$\begin{aligned} \psi(x;t) &:= \langle x|\psi(t)\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}e^{-i(\omega t/2+\pi/4)}\Big[\varphi_0(x) + e^{-i(\omega t-\pi/2)}\varphi_1(x)\Big] \\ &= \tfrac{1}{\sqrt{2}}e^{-i(\omega t/2+\pi/4)}\Big[1 + e^{-i(\omega t-\pi/2)}\,\sqrt{2}\,x\Big]\pi^{-1/4}e^{-x^2/2}\,. \end{aligned} \tag{6.4.7}$$

D'où la densité de probabilité de localisation de ce quanton en fonction du temps,

$$\big|\psi(x;t)\big|^2 = \tfrac{1}{2\sqrt{\pi}}\Big(1 + 2x^2 + 2\sqrt{2}\,x\sin\omega t\Big)e^{-x^2}\,, \tag{6.4.8}$$

dont on peut maintenant tracer le graphe en fonction de x, à différents instants, figure **6.10**. Cette densité de probabilité n'est pas inerte. On distingue un maximum qui oscille avec une période $2\pi/\omega$, ainsi qu'une largeur elle aussi oscillante mais avec une période moitié π/ω. On peut constater que, dans cet état, la position moyenne $\langle X\rangle_t$ du quanton oscille à la pulsation ω et la dispersion de sa position $\Delta_t X$ oscille à 2ω (voir exercice **6.9**). Nous allons montrer que ce sont en fait des comportements absolument généraux dans un potentiel d'oscillateur, quel que soit l'état initial du quanton.

Considérons un état initial quelconque $|\psi(0)\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} c_n|n\rangle$. Au temps t il

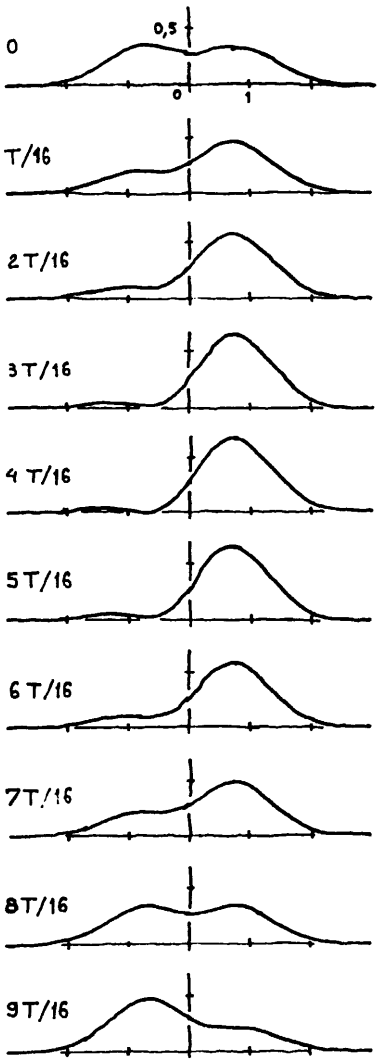


FIG. 6.10 – **Évolution temporelle dans un potentiel d'oscillateur**
Le film, ou plus justement sa pellicule, de l'évolution de la densité de probabilité $|\psi(x,t)|^2$ de localisation du quanton dont l'état initial fut $|\psi(0)\rangle = \frac{1-i}{2}|0\rangle + \frac{1+i}{2}|1\rangle$. Ce court-métrage à 16 images par période $T = 2\pi/\omega$ est coupé peu après une demi-période.

a évolué en

$$\begin{aligned}|\psi(t)\rangle &= \exp(-iHt/\hbar)|\psi(0)\rangle \,, \\ &= e^{-i\omega t/2}\sum_{n=0}^{+\infty} c_n e^{-in\omega t}|n\rangle \,. \end{aligned} \tag{6.4.9}$$

De l'action de l'opérateur de descente il résulte :

$$\begin{aligned} a|\psi(t)\rangle &= e^{-i\omega t/2}\sum_{n=1}^{+\infty} \sqrt{n}\, c_n e^{-in\omega t}|n-1\rangle \\ &= e^{-i3\omega t/2}\sum_{n=0}^{+\infty} \sqrt{n+1}\, c_{n+1} e^{-in\omega t}|n\rangle \,, \end{aligned} \tag{6.4.10}$$

d'où la valeur moyenne

$$\begin{aligned}\langle a\rangle_t &:= \langle\psi(t)|a|\psi(t)\rangle \\ &= e^{-i\omega t}\sum_{n=0}^{+\infty} \sqrt{n+1}\,\overline{c_n}\, c_{n+1} \,, \end{aligned} \tag{6.4.11}$$

et l'expression conjuguée pour $\langle a^\dagger\rangle_t$. Dans ces conditions (ou plutôt quelles que soient les conditions), les valeurs moyennes $\langle X\rangle_t$ et $\langle P\rangle_t$ de la position et de la quantité de mouvement (6.1.12) sont des fonctions trigonométriques réelles, de pulsation ω, en quadrature.

Nous allons obtenir ce résultat, et établir la forme des dispersions $\Delta_t X$ et $\Delta_t P$, en profitant d'une méthode plus élégante, la formulation de Heisenberg, exposée dans l'exercice **3.8**. Rappelons-en le principe. Le calcul de la valeur moyenne, au temps t, d'un opérateur A, peut s'effectuer de la manière suivante :

$$\begin{aligned}\langle A\rangle_t &:= \langle\psi(t)|A|\psi(t)\rangle = \langle\psi(0)|U^{-1}(t)\,A\,U(t)|\psi(0)\rangle \\ &= \langle\psi(0)|A_{\rm H}(t)|\psi(0)\rangle \,, \end{aligned} \tag{6.4.12}$$

moyennant la définition d'un opérateur associé à A, dépendant du temps,

$$A_{\rm H}(t) := U^{-1}(t)\,A\,U(t) \,, \tag{6.4.13}$$

(avec un "H" pour Heisenberg et non pour Hamilton). Étant intéressés au premier chef par l'opérateur de descente, et notre système étant conservatif donc régi par l'opérateur unitaire d'évolution $U(t) = \exp(-iHt/\hbar)$, cherchons à expliciter l'opérateur

$$a_{\rm H}(t) := U^\dagger(t)\,a\,U(t) \,. \tag{6.4.14}$$

Un procédé (parmi d'autres) consiste à chercher l'opérateur $a_{\rm H}(t)$ comme solution d'une équation différentielle. On commence pour cela par calculer sa dérivée. Compte tenu de (3.3.9), on a :

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{{\rm d}a_{\rm H}}{{\rm d}t} &= i\hbar\frac{{\rm d}U^\dagger}{{\rm d}t}\,a\,U + U^\dagger a\, i\hbar\frac{{\rm d}U}{{\rm d}t} \\ &= U^\dagger[a,H]U \,. \end{aligned} \tag{6.4.15}$$

Or, on a $[a, H] = [a, \hbar\omega(N + \frac{1}{2})] = \hbar\omega[a, a^\dagger a] = \hbar\omega\, a$, si bien que $a_{\rm H}(t)$ est la solution du couple (équation différentielle)+(condition initiale)

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}a_{\rm H}}{\mathrm{d}t} = -i\omega\, a_{\rm H}(t)\,, \\ a_{\rm H}(0) = a\,, \end{cases} \tag{6.4.16}$$

à savoir :

$$a_{\rm H}(t) = a\, e^{-i\omega t}\,. \tag{6.4.17}$$

L'opérateur associé à $a^\dagger$ en formulation de Heisenberg est alors

$$\begin{aligned} {a^\dagger}_{\rm H}(t) &= U^\dagger(t)\, a^\dagger\, U(t) \\ &= \big[U^\dagger(t)\, a\, U(t)\big]^\dagger = \big[a_{\rm H}(t)\big]^\dagger \\ &= a^\dagger e^{i\omega t}\,. \end{aligned} \tag{6.4.18}$$

On a ainsi, pour les valeurs moyennes relatives à la position par exemple,

$$\begin{aligned} \langle X\rangle_t &= \tfrac{1}{\sqrt{2}}\langle\psi(t)|(a + a^\dagger)|\psi(t)\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\langle\psi(0)|(a\, e^{-i\omega t} + a^\dagger e^{i\omega t})|\psi(0)\rangle \\ &= \sqrt{2}\,\mathcal{R}\mathrm{e}\Big[\langle\psi(0)|a|\psi(0)\rangle e^{-i\omega t}\Big]\,, \end{aligned} \tag{6.4.19}$$

et, compte tenu de la propriété $(AB)_{\rm H} = A_{\rm H}\, B_{\rm H}$ à tout instant, facile à établir :

$$\begin{aligned} \langle X^2\rangle_t &= \tfrac{1}{2}\langle\psi(0)|(a\, e^{-i\omega t} + a^\dagger e^{i\omega t})^2|\psi(0)\rangle \\ &= \tfrac{1}{2}\langle\psi(0)|\big(a^2 e^{-2i\omega t} + a\, a^\dagger + a^\dagger a + {a^\dagger}^2 e^{2i\omega t}\big)|\psi(0)\rangle\,. \end{aligned} \tag{6.4.20}$$

En conclusion, nous sommes maintenant assurés qu'au cours du temps, pour tout état :
— la valeur moyenne de la position (ou de la quantité de mouvement) est de la forme $C\cos(\omega t + \delta)$, tout comme la position (ou la quantité de mouvement) d'un oscillateur classique ;
— la dispersion de la position (ou de la quantité de mouvement) est de la forme $D + D'\cos(2\omega t + \delta')$.

5 Les états cohérents

La conclusion précédente nous autorise à espérer en l'existence d'états de l'oscillateur quantique dont les propriétés pourraient ressembler à celles de son cousin classique. Le théorème d'Ehrenfest, exercice **5.5**, nous assure d'ailleurs que, pour tout état :

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle X\rangle_t = \langle\dfrac{P}{m}\rangle_t\,, \\ \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle P\rangle_t = -\langle V'(X)\rangle_t\,. \end{cases} \tag{6.5.1}$$

Puisque le potentiel de l'oscillateur jouit, pour tout état, de la propriété $\langle V'(X)\rangle = \langle X\rangle = V'(\langle X\rangle)$, les valeurs moyennes de la position et de la quantité de mouvement du quanton évoluent strictement comme les position et quantité de mouvement d'une particule dans le même potentiel[2].

[2]Les seuls potentiels qui jouissent de cette propriété sont le potentiel constant, le potentiel linéaire, et le potentiel quadratique (oscillateur), correspondant classiquement à une force nulle, constante, ou linéaire.

Mais alors, qu'est-ce qui, dans la pléthore des états quantiques, pourrait distinguer ceux dont le comportement serait aussi proche que possible de celui d'états classiques ? Nous ne pouvons, pour cause d'inégalité de Heisenberg, espérer des états dans lesquels les dispersions de la position et de la quantité de mouvement seraient nulles. Au mieux pouvons-nous chercher des états "quasi classiques", qui satureraient l'inégalité en minimisant le produit des dispersions : $\Delta_t X\, \Delta_t P = \frac{1}{2}$. Si de tels états admettent des valeurs moyennes $\langle X\rangle_t$ et $\langle P\rangle_t$ élevées et des dispersions $\Delta_t X$ et $\Delta_t P$ bornées, alors ils pourront être considérés comme "quasi-classiques", dans la mesure où il sera possible de négliger les dispersions relatives $\Delta_t X/\langle X\rangle_t$ et $\Delta_t P/\langle P\rangle_t$. De plus, puisque position et quantité de mouvement jouent des rôles parfaitement symétriques dans l'oscillateur, qu'il soit quantique ou classique, nous sommes incités à exiger de nos états quasi-classiques que les dispersions y soient *égales*, et donc *indépendantes du temps* : $\Delta_t X = \Delta_t P = \frac{1}{\sqrt{2}}$.

Pour exprimer ces conditions, il est commode de recourir à la formulation de Heisenberg. Soit $|?\rangle$ un tel état (hypothétique) au temps $t = 0$. De (6.4.19) et (6.4.20) il résulte, au temps t :

$$\begin{aligned}\langle X\rangle_t &= \tfrac{1}{\sqrt{2}}\Big(\langle a\rangle_? \, e^{-i\omega t} + \langle a^\dagger\rangle_? \, e^{i\omega t}\Big)\,,\\ \langle X^2\rangle_t &= \tfrac{1}{2}\Big(\langle a^2\rangle_? \, e^{-2i\omega t} + \langle a\, a^\dagger\rangle_? + \langle a^\dagger a\rangle_? + \langle a^{\dagger 2}\rangle_? \, e^{2i\omega t}\Big),\end{aligned} \tag{6.5.2}$$

d'où la dispersion

$$\begin{aligned}\big(\Delta_t X\big)^2 = \tfrac{1}{2}\Big(&\big(\langle a^2\rangle_? - \langle a\rangle_?^2\big)e^{-2i\omega t} + \big(\langle a^{\dagger 2}\rangle_? - \langle a^\dagger\rangle_?^2\big)e^{2i\omega t}\\ &+ 2\big(\langle a^\dagger a\rangle_? - \langle a^\dagger\rangle_?\langle a\rangle_?\big) + 1\Big)\,,\end{aligned} \tag{6.5.3}$$

et des expressions analogues pour la quantité de mouvement P. La condition $\Delta_t X = \frac{1}{\sqrt{2}}$ se traduit donc sur l'état initial par :

$$\langle a^2\rangle_? = \langle a\rangle_?^2\,, \tag{6.5.4}$$

$$\langle a^\dagger a\rangle_? = \langle a^\dagger\rangle_?\langle a\rangle_?\,. \tag{6.5.5}$$

On peut maintenant déterminer l'état $|?\rangle$ en commençant par décomposer le vecteur $a|?\rangle$ en sa composante proportionnelle à $|?\rangle$ (supposé normé à l'unité) et sa composante orthogonale à $|?\rangle$, soit :

$$a|?\rangle = |?\rangle\langle ?|a|?\rangle + |\perp\rangle\,. \tag{6.5.6}$$

Ainsi, le calcul de la norme de $a|?\rangle$ permet d'écrire $\langle ?|a^\dagger a|?\rangle = \big|\langle ?|a|?\rangle\big|^2 + \langle\perp|\perp\rangle$, soit :

$$\langle a^\dagger a\rangle_? = \langle a^\dagger\rangle_?\langle a\rangle_? + \langle\perp|\perp\rangle\,, \tag{6.5.7}$$

La condition (6.5.5) impliquant alors $\langle\perp|\perp\rangle{=}0$, la composante orthogonale $|\perp\rangle$ est nulle. Le vecteur $a|?\rangle$ est proportionnel à $|?\rangle$, autrement dit celui-ci est *vecteur propre* de a. Nous le noterons désormais $|z\rangle$ si z est la *valeur propre* correspondante, a priori *complexe* puisque l'opérateur de descente n'est pas hermitique :

$$a|z\rangle = z|z\rangle\,. \tag{6.5.8}$$

Quel est le spectre de l'opérateur de descente a ? Comment s'écrit explicitement le développement d'un état propre de a sur la base des états propres $|n\rangle$ du hamiltonien ? Considérant la décomposition de $|z\rangle$ sur la base des états stationnaires,

$$|z\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} c_n |n\rangle \,, \tag{6.5.9}$$

l'équation aux valeurs propres (6.5.8), compte-tenu de (6.3.9), implique

$$\sum_{n=1}^{+\infty} c_n \sqrt{n}\, |n-1\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} c_n\, z |n\rangle \,. \tag{6.5.10}$$

L'identification des composantes sur les vecteurs de base $|n\rangle$ correspondants dans les deux membres de cette identité,

$$\begin{aligned} c_1 &= c_0\, z \,, \\ c_2\, \sqrt{2} &= c_1\, z \,, \\ c_3\, \sqrt{3} &= c_2\, z \,, \\ &\dots \end{aligned}$$

fournit une expression récurrente des coefficients qui se résout en $c_n = c_0 z^n/\sqrt{n!}$, si bien que l'on a :

$$|z\rangle = c_0 \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \,. \tag{6.5.11}$$

La norme de ce vecteur vaut $\|z\|^2 = |c_0|^2 e^{|z|^2}$. Convenant d'un coefficient c_0 réel positif, nous obtenons l'expression du vecteur propre de a, normé à l'unité, associé à la valeur propre z :

$$|z\rangle = e^{-\frac{1}{2}|z|^2} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \,. \tag{6.5.12}$$

Nous voyons que cette expression vaut pour tout nombre complexe z, et que le spectre de a est donc l'ensemble du plan complexe $\mathbb{C}$. Les états propres de a ainsi obtenus sont appelés "états cohérents". On prendra garde que l'opérateur de montée $a^\dagger$, quant à lui, n'a pas d'états propres (voir exercice **6.11**).

En tant que combinaison d'états propres de H, l'état cohérent $|z\rangle$ ne peut être un état stationnaire, mais le résultat de son évolution temporelle est facile à calculer :

$$\begin{aligned} |z;t\rangle &:= \exp(-iHt/\hbar)\, |z\rangle = e^{-|z|^2/2} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}} e^{-i(n+1/2)\omega t}\, |n\rangle \\ &= e^{-i\omega t/2}\, |z e^{-i\omega t}\rangle \,. \end{aligned} \tag{6.5.13}$$

Ainsi, l'évolué au temps t de l'état cohérent $|z\rangle$ est, à un facteur de phase près, l'état cohérent $|ze^{-i\omega t}\rangle$. Les états cohérents ont toutes sortes de propriétés susceptibles d'enchanter les amateurs de formalisme, et dont quelques unes sont établies dans les exercices **6.12** à **6.14**. Le tableau **6.3** récapitule les propriétés

$\langle X \rangle$	$\sqrt{2}\,\lvert z\rvert \cos(-\omega t + \arg z)$
$\langle P \rangle$	$\sqrt{2}\,\lvert z\rvert \sin(-\omega t + \arg z)$
$\Delta X = \Delta P$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
$\langle N \rangle$	$\lvert z\rvert^2$
ΔN	$\lvert z\rvert$
$\langle H \rangle$	$\lvert z\rvert^2 + \frac{1}{2}$
ΔH	$\lvert z\rvert$

TAB. 6.3 – **Grandeurs caractéristiques d'un état cohérent**
Valeurs moyennes et dispersions dans l'état cohérent $|z;t\rangle = \exp(-iHt/\hbar)|z\rangle$.

essentielles (en particulier celles qui ont motivé l'introduction même des états cohérents), à savoir les valeurs moyennes et dispersions des grandeurs réduites dans l'état évolué $|z,t\rangle$. Lorsque $|z|$ croît, les valeurs moyennes (ou leurs amplitudes lorsqu'elles oscillent) croissent alors que les dispersions restent constantes. Les distributions de probabilité sont donc relativement de plus en plus concentrées, comme on peut le voir sur la figure **6.11**. C'est en ce sens que les états cohérents associés à des valeurs de $|z|$ élevées permettent de rendre compte des comportements d'oscillateur classique, et peuvent être qualifiés de quasi-classiques.

6 ~~Les états comprimés~~

.....

II. POTENTIELS PONCTUELS

7 Le puits ponctuel

A Notations

Soit un puits de potentiel "infiniment profond" et "infiniment étroit", représenté par une distribution de Dirac — en un point que, tout naturellement, nous prenons pour origine :

$$V(x) = -G\,\delta(x)\,, \quad G > 0\,. \tag{6.7.1}$$

La singularité de cette expression ne rend pas immédiatement évident qu'on puisse lui donner un sens physique intéressant. Observons, en particulier, qu'en mécanique classique, un tel potentiel ponctuel serait dépourvu de toute signification (il correspondrait à une force attractive et une force répulsive infinies, agissant en un seul point au même instant...). Nous allons voir qu'en théorie quantique, par contre, on obtient un modèle simple et intéressant, susceptible de nombreuses généralisations (potentiels "pluriponctuels").

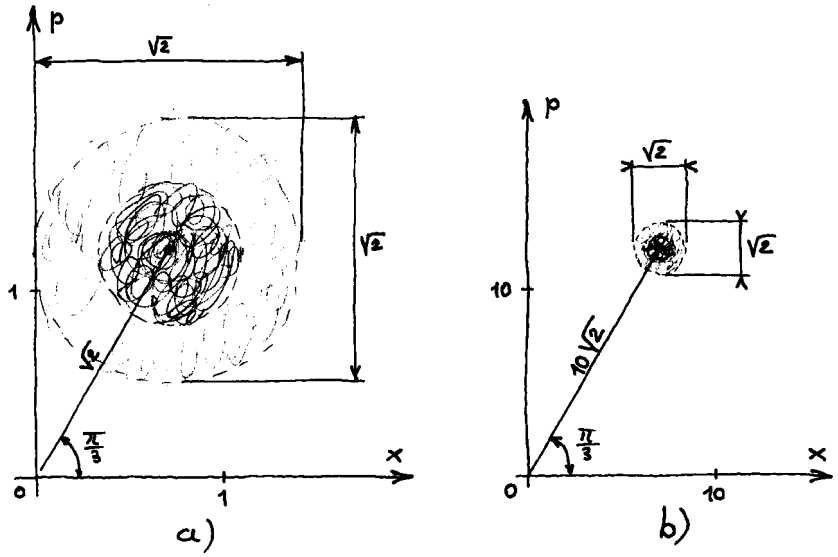


FIG. 6.11 – **Positions et impulsions dans les états cohérents**
Centres et largeurs caractéristiques des distributions des valeurs de X et P dans les états cohérents a) $z = e^{i\pi/3}$ et b) $z = 10\,e^{i\pi/3}$. Notez que plus $|z|$ est élevé, plus les distributions deviennent relativement concentrées.
Après une durée t, ces distributions auront tourné de l'angle $-\omega t$.

Commençons par considérer la constante de couplage G qui caractérise l'intensité du potentiel. L'analyse dimensionnelle, compte tenu de la dimension d'une distribution de Dirac :

$$[\delta] = \mathcal{L}^{-1}\,, \tag{6.7.2}$$

permet d'écrire :

$$[G] = \mathcal{M}\mathcal{L}^3\mathcal{T}^{-2}\,. \tag{6.7.3}$$

Il sera souvent commode d'écrire alors $G = \hbar Q/m$, où m est la masse du quanton soumis au potentiel V, la constante Q ayant ainsi les dimensions d'une quantité de mouvement — et où la constante $\hbar$ a été explicitée, mais va désormais disparaître puisque nous travaillons dans un système où elle est prise pour unité. Le potentiel peut donc s'écrire ainsi :

$$V(x) = -\frac{Q}{m}\,\delta(x)\,. \tag{6.7.4}$$

B L'équation de Schrödinger ; condition aux limites

L'équation de Schrödinger, pour la fonction d'onde indépendante du temps φ d'un état stationnaire d'énergie E, s'écrit formellement :

$$-\frac{1}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2} - G\,\delta(x)\,\varphi(x) = E\,\varphi(x)\,. \tag{6.7.5}$$

Pour en comprendre la signification au point singulier $x = 0$, intégrons les deux membres de cette équation sur un intervalle $[-\varepsilon, +\varepsilon]$ entourant l'origine. Il vient :

$$-\frac{1}{2m}\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}\Big|_{\varepsilon} - \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}\Big|_{-\varepsilon}\right) - G\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\mathrm{d}x\,\delta(x)\,\varphi(x) = E\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\mathrm{d}x\,\varphi(x)\,. \tag{6.7.6}$$

Supposons la fonction d'onde $\varphi(x)$ continue et bornée en $x = 0$. On obtient, à la limite où $\varepsilon \to 0$:

$$-\frac{1}{2m}\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}\Big|_{0_+} - \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}\Big|_{0_-}\right) - G\,\varphi(0) = 0\,. \tag{6.7.7}$$

Autrement dit, la dérivée de la fonction d'onde présente une discontinuité en $x = 0$. (Le théorème du chapitre 5, section 5C, assurait la continuité de cette dérivée pour un potentiel borné, ce qui n'est justement pas le cas ici !) Bien entendu, aux points $x \neq 0$, l'équation (6.7.5) se réduit simplement à l'équation de Schrödinger en potentiel nul :

$$-\frac{1}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2} = E\,\varphi(x)\,, \quad x \neq 0\,. \tag{6.7.8}$$

La condition aux limites (6.7.7) imposée aux solutions de l'équation (6.7.8) est en fait strictement équivalente à l'équation de Schrödinger initiale (6.7.5) et permet de lui donner sens — et de la résoudre.

C États liés

Cherchons d'abord si le puits ponctuel admet des états liés, c'est-à-dire s'il existe des états stationnaires d'énergie négative. Posons donc, comme à l'accoutumée :

$$E = -\frac{\kappa^2}{2m}\,, \quad \kappa > 0\,, \tag{6.7.9}$$

et utilisons l'expression (6.7.4) pour la constante de couplage. L'équation de Schrödinger et sa condition aux limites (6.7.7) se réécrivent ainsi :

$$\begin{cases} -\dfrac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2} + \kappa^2\varphi(x) = 0\,, \quad x \neq 0\,, \\ \dfrac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}\Big|_{0_+} - \dfrac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}\Big|_{0_-} + 2Q\varphi(0) = 0\,, \quad x = 0\,. \end{cases} \tag{6.7.10}$$

La solution de (6.7.10) est évidemment de nature exponentielle. Pour être de carré sommable, la fonction d'onde ne peut qu'être de la forme :

$$\varphi(x) = \begin{cases} A\,e^{-\kappa x}\,, & x > 0\,, \\ B\,e^{\kappa x}\,, & x < 0\,. \end{cases} \tag{6.7.11}$$

Mais la continuité de la fonction en $x = 0$ exige $A = B$, d'où la fonction (paire) :

$$\varphi(x) = A\,e^{-\kappa|x|}\,. \tag{6.7.12}$$

La condition aux limites (6.7.10) s'écrit alors :

$$-\kappa A - \kappa A + 2QA = 0\,, \tag{6.7.13}$$

soit :

$$\kappa = Q\,. \tag{6.7.14}$$

Le seul paramètre libre, κ, est ainsi fixé de façon unique. Le puits ponctuel admet donc un état lié unique, d'énergie :

$$E_0 = -\frac{Q^2}{2m}\,, \tag{6.7.15}$$

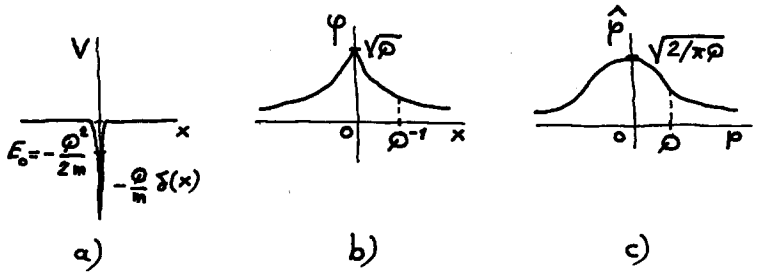


FIG. 6.12 – **Le puits ponctuel et son état lié**
a) le potentiel δ attractif et son état lié d'énergie $E_0 = -Q^2/2m$;
b) la fonction d'onde $\varphi_0(x) = \sqrt{Q}\, e^{-Q|x|}$ de l'état lié ;
c) la fonction d'onde en quantité de mouvement $\hat{\varphi}_0(p)$.

et la fonction d'onde, une fois normalisée, s'écrit :

$$\varphi_0(x) = \sqrt{Q}\, e^{-Q|x|} \tag{6.7.16}$$

(figure **6.12a**). Cet état lié du puits δ porte à son comble la transgression quantique des contraintes de localisation classiques qui ne permettent pas la présence d'une particule hors d'une zone d'énergie totale supérieure au potentiel. Ici, cette zone étant réduite au seul point $x = 0$, elle est de mesure nulle et la probabilité d'y trouver le quanton également ! Sa localisation est donc entièrement extérieure à la région d'interaction ; la densité de probabilité a une décroissance exponentielle de longueur caractéristique Q^{-1}, fixée par l'intensité de l'interaction.

Il est intéressant de calculer les dispersions en position et quantité de mouvement. Un calcul élémentaire (voir *Rudiments*, chapitre 3) fournit

$$\Delta X = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\, Q^{-1}\,, \qquad \Delta P = Q\,, \tag{6.7.17}$$

d'où le produit de Heisenberg :

$$\Delta X\, \Delta P = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\,, \tag{6.7.18}$$

conforme à l'inégalité usuelle. Rappelons aussi l'expression de la fonction d'onde en quantité de mouvement :

$$\widehat{\varphi}(p) = \Big(\frac{2}{\pi}\Big)^{1/2} \frac{Q^{3/2}}{Q^2 + p^2} \tag{6.7.19}$$

(figure **6.12c**). Il est d'ailleurs possible, pour le puits ponctuel, de résoudre directement l'équation de Schrödinger en quantité de mouvement et d'obtenir $\widehat{\varphi}(p)$ d'emblée (exercice **6.15**).

D États de diffusion

Considérons maintenant les états stationnaires d'énergie positive ; nous posons donc :

$$E = \frac{p^2}{2m}\,, \tag{6.7.20}$$

d'où l'équation de Schrödinger et sa condition aux limites :

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2} + p^2\varphi(x) = 0\,, \\ \dfrac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}\Big|_{0_+} - \dfrac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}\Big|_{0_-} + 2Q\varphi(0) = 0\,. \end{cases} \tag{6.7.21}$$

Les solutions de (6.7.21) sont du type "onde plane", en $e^{\pm ipx}$. Nous décidons de nous intéresser à une situation physique où la source des quantons d'énergie E se situe en $x = -\infty$, donnant lieu par interaction en $x = 0$ à diffusion, c'est-à-dire réflexion ou transmission. La fonction d'onde s'écrit ainsi, moyennant une normalisation (si l'on peut dire) commode :

$$\varphi(x) = \begin{cases} e^{ipx} + \mathfrak{r}\, e^{-ipx}\,, & x < 0\,, \\ \mathfrak{t}\, e^{ipx}\,, & x > 0\,, \end{cases} \tag{6.7.22}$$

avec $p > 0$. La continuité de la fonction d'onde et la discontinuité (6.7.7) de sa dérivée en $x = 0$ imposent alors les relations :

$$\begin{cases} 1 + \mathfrak{r} = \mathfrak{t}\,, \\ ip\mathfrak{t} - ip(1 - \mathfrak{r}) + 2Q\mathfrak{t} = 0\,. \end{cases} \tag{6.7.23}$$

Il est aisé d'en tirer les amplitudes de réflexion et de transmission :

$$\begin{cases} \mathfrak{r} = \dfrac{iQ}{p - iQ}\,, \\ \mathfrak{t} = \dfrac{p}{p - iQ}\,, \end{cases} \tag{6.7.24}$$

et les coefficients (probabilités) de réflexion et de transmission (en introduisant E_0, l'énergie de l'état lié unique déterminé au paragraphe précédent) :

$$\begin{cases} R = |\mathfrak{r}|^2 = \dfrac{Q^2}{p^2 + Q^2} = \dfrac{|E_0|}{E + |E_0|}\,, \\ T = |\mathfrak{t}|^2 = \dfrac{p^2}{p^2 + Q^2} = \dfrac{E}{E + |E_0|}\,, \end{cases} \tag{6.7.25}$$

dont la somme donne l'unité, comme nécessaire (figure **6.13**). Ces coefficients tendent respectivement vers zéro (R) et vers l'unité (T) lorsque l'énergie du quanton croît indéfiniment, ce qui s'explique tout naturellement par l'influence de plus en plus faible du potentiel.

La grande simplicité des calculs et des résultats (6.7.25) est l'un des atouts essentiels du potentiel d'interaction ponctuelle ; il fournit le modèle le plus simple qui soit pour la théorie quantique de la diffusion. Ainsi, l'on peut mettre en évidence sur ce modèle bien des propriétés de portée beaucoup plus générale. Outre les plus évidentes :

— spectre en énergie mixte, discret pour les états liés, continu pour les états de diffusion,

— décroissance exponentielle de la fonction d'onde des états liés hors de la portée du potentiel,

mentionnons encore, pour les états de diffusion :

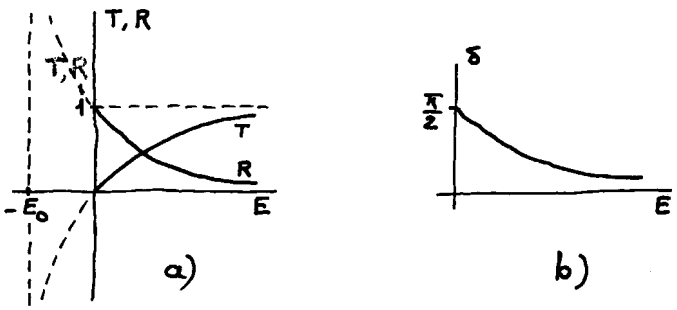


FIG. 6.13 – **La diffusion par un puits ponctuel**
a) les coefficients de réflexion et transmission (en fonction de l'énergie) ;
b) le déphasage de l'amplitude de transmission.

— la présence dans les amplitudes de diffusion (6.7.24), considérées comme fonctions de l'énergie, d'un pôle — dans la région "non physique" $E < 0$ — correspondant à l'énergie de l'état lié ($p = iQ$, $E = E_0 < 0$),
— la relation entre le déphasage δ de l'amplitude de transmission

$$\mathfrak{t} = |\mathfrak{t}|\, e^{i\delta}\,, \tag{6.7.26}$$

et la probabilité de réflexion

$$R = \sin^2\delta \quad (\text{ici, } \delta = \arctan\frac{Q}{p}). \tag{6.7.27}$$

Tous ces résultats valent pour la théorie générale de la diffusion quantique.

Observons enfin que, pour chaque valeur de l'énergie (6.7.20), outre la fonction d'onde (6.7.22) qui décrit la diffusion de quantons ayant leur source en $x = -\infty$, il faut considérer la fonction d'onde symétrique correspondant à une source en $x = +\infty$. Notons, plus précisément et grâce au résultat de l'exercice **5.21c**, ces deux solutions indépendantes de l'équation de Schrödinger (6.7.5) :

$$\varphi_{p+} = \begin{cases} e^{ipx} + \mathfrak{r}\, e^{-ipx}\,, \\ \mathfrak{t}\, e^{ipx}\,, \end{cases} \qquad \varphi_{p-} = \begin{cases} \mathfrak{t}\, e^{-ipx}\,, & x < 0\,, \\ e^{-ipx} + \mathfrak{r}\, e^{ipx}\,, & x > 0\,, \end{cases} \tag{6.7.28}$$

toujours avec $p > 0$. Il est intéressant de vérifier que les fonctions d'onde de diffusion φ_{p+}, φ_{p-} *avec* la fonction d'onde φ_0 de l'état lié (6.7.16) forment un ensemble complet et orthogonal (au sens généralisé approprié au cas d'un spectre continu) de fonctions propres du hamiltonien. Pour un choix adéquat de la constante a, on a en effet (exercice **6.16a**) :

$$\begin{cases} \langle\varphi_{p+}|\varphi_{p'-}\rangle = \langle\varphi_{p+}|\varphi_0\rangle = \langle\varphi_{p-}|\varphi_0\rangle = 0 \\ \langle\varphi_{p+}|\varphi_{p'+}\rangle = \langle\varphi_{p-}|\varphi_{p'-}\rangle = \delta(p-p') \end{cases} \quad (\text{orthogonalité}), \tag{6.7.29}$$

$$|\varphi_0\rangle\langle\varphi_0| + \int_0^\infty \mathrm{d}p \left(|\varphi_{p+}\rangle\langle\varphi_{p+}| + |\varphi_{p-}\rangle\langle\varphi_{p-}|\right) = I \quad (\text{complétude}). \tag{6.7.30}$$

Notons, enfin, en vue d'utilisations ultérieures, que les expressions (6.7.24) des coefficients de réflexion $\mathfrak{r}$ et de transmission $\mathfrak{t}$ nous fournissent immédiatement la forme de la matrice de transfert générale M introduite plus haut (chapitre 5, section 5E). D'après (5.5.40), il vient en effet immédiatement :

$$\mathsf{M} = \begin{pmatrix} 1 + iQ/p & iQ/p \\ -iQ/p & 1 - iQ/p \end{pmatrix} . \tag{6.7.31}$$

E L'équation intégrale

Après avoir détaillé la discussion des états stationnaires dans le puits de potentiel ponctuel (6.7.11) via la solution de l'équation de Schrödinger sous sa forme différentielle usuelle, montrons que ces résultats s'obtiennent immédiatement en utilisant les formes intégrales de l'équation de Schrödinger (chapitre 5, section 5E, et exercice **5.24**), particulièrement efficaces dans le cas présent, et que nous mettrons en œuvre préférentiellement dans les modèles pluriponctuels qui suivent.

a) État lié

L'équation intégrale de Schrödinger s'écrit ici :

$$\varphi(x) = -\frac{m}{\kappa} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y \, e^{-\kappa|x-y|} \Big[-\frac{Q}{m} \, \delta(y) \Big] \varphi(y) \, , \tag{6.7.32}$$

soit :

$$\varphi(x) = \frac{Q}{\kappa} \, \varphi(0) \, e^{-\kappa|x|} \, . \tag{6.7.33}$$

La consistance de cette écriture, pour $x = 0$, exige immédiatement $\kappa = Q$, voir (6.7.14). On retrouve, sans autre calcul, l'existence d'un unique état lié avec son énergie (6.7.15), et sa fonction d'onde (6.7.16).

b) États de diffusion

Pour une source en $x = -\infty$, l'équation intégrale s'écrit

$$\varphi(x) = e^{ipx} - i\frac{m}{p} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y \, e^{ip|x-y|} \Big[-\frac{Q}{m} \, \delta(y) \Big] \varphi(y) \, , \tag{6.7.34}$$

soit :

$$\varphi(x) = e^{ipx} + i\frac{Q}{p} \, \varphi(0) \, e^{ip|x|} \, . \tag{6.7.35}$$

La condition de cohérence en $x = 0$, soit

$$\varphi(0) = 1 + i\frac{Q}{p} \, \varphi(0) \, , \tag{6.7.36}$$

fournit $\varphi(0)$, d'où

$$\varphi(x) = e^{ipx} + \frac{iQ}{p - iQ} \, e^{ip|x|} \, . \tag{6.7.37}$$

Il est immédiat de vérifier que cette expression est bien identique à celle de (6.7.22) avec les valeurs (6.7.24) de $\mathfrak{r}$ et $\mathfrak{t}$.

F La barrière ponctuelle

Les résultats précédents sur le puits ponctuel fournissent immédiatement la solution du problème analogue d'un quanton soumis à un potentiel ponctuel positif, c'est-à-dire une "barrière" de potentiel infiniment étroite et infiniment haute ou "pic delta" :

$$V(x) = G\,\delta(x)\,,\ \text{avec } G > 0\,. \tag{6.7.38}$$

À la vérité, il suffit de changer le signe de la constante de couplage G (ou Q)... Bien entendu, un tel potentiel (répulsif) n'admet pas d'état lié ; on peut le vérifier en examinant (6.7.14) qui, pour Q changeant de signe, n'a pas de solution (car, d'après (6.7.12), il faut que $\kappa > 0$). Par contre, les expressions (6.7.24) pour les amplitudes de diffusion et réflexion restent valables après changement de signe de Q — et conduisent, curieusement, aux mêmes formules (6.7.25) pour les coefficients de réflexion et transmission. Il est intéressant d'analyser comment les relations de complétude (6.7.30) restent valables, *sans* état lié (exercice **6.16b**).

8 Potentiels pluriponctuels (polydeltas)

A Le puits ponctuel double

a) États liés

Soit un puits ponctuel double symétrique, c'est-à-dire deux puits ponctuels de même intensité, séparés par un intervalle de longueur l. Prenant l'origine au milieu de cet intervalle, pour des raisons de symétrie évidentes, on a donc le potentiel :

$$V(x) = -\frac{Q}{m}\Big[\delta(x - l/2) + \delta(x + l/2)\Big]\,. \tag{6.8.1}$$

C'est ici la formulation intégrale de l'équation de Schrödinger, exercice **5.24**, qui en permet la solution la plus rapide et la plus élégante. On a, en effet, pour les fonctions d'onde des états liés d'énergie $E = -\kappa^2/2m$,

$$\begin{aligned}\varphi(x) &= -\frac{m}{\kappa}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}y\, e^{-\kappa|x-y|}\Big[-\frac{Q}{m}\Big]\Big[\delta(y - l/2) + \delta(y + l/2)\Big]\varphi(y)\\ &= \frac{Q}{\kappa}\Big[e^{-\kappa|x-l/2|}\varphi(l/2) + e^{-\kappa|x+l/2|}\varphi(-l/2)\Big]\,.\end{aligned} \tag{6.8.2}$$

La consistance de cette expression, pour $x = \pm l/2$, conduit à un système linéaire homogène d'ordre 2 :

$$\begin{cases}\Big(\dfrac{Q}{\kappa} - 1\Big)\varphi(l/2) + \dfrac{Q}{\kappa}\,e^{-\kappa l}\varphi(-l/2) = 0\,,\\ \dfrac{Q}{\kappa}\,e^{-\kappa l}\varphi(l/2) + \Big(\dfrac{Q}{\kappa} - 1\Big)\varphi(-l/2) = 0\,,\end{cases} \tag{6.8.3}$$

ce qui exige l'annulation du déterminant

$$\Big(\frac{Q}{\kappa} - 1\Big)^2 - \frac{Q^2}{\kappa^2}\,e^{-2\kappa l} = 0\,. \tag{6.8.4}$$

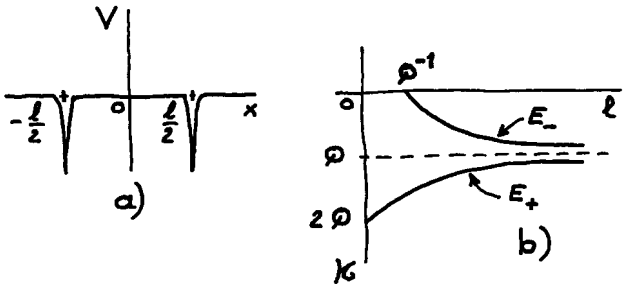


FIG. 6.14 – **Le puits ponctuel double**
a) le double puits δ attractif ;
b) les niveaux d'énergie en fonction de la séparation des puits (l'ordonnée correspond à la variable $\kappa = \sqrt{-2mE}$).

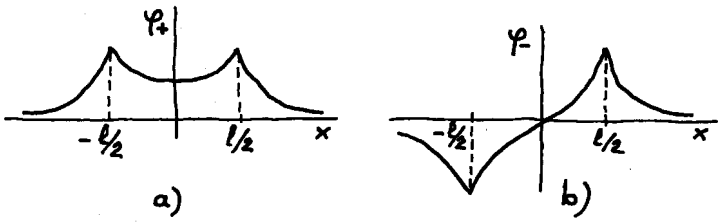


FIG. 6.15 – **Les états liés du puits double**
a) la fonction d'onde (paire) de l'état fondamental ;
b) la fonction d'onde (impaire) de l'état excité.

Soit encore :

$$\frac{Q}{\kappa}\left(1 \pm e^{-\kappa l}\right) = 1\,. \tag{6.8.5}$$

Cette équation transcendante fournit les valeurs de κ correspondant aux niveaux d'énergie $E = -\kappa^2/2m$, pour des valeurs fixées des paramètres Q et l. Le plus simple est de la résoudre en exprimant explicitement l en fonction de κ ; on a deux branches :

$$\begin{cases} l_+ = \dfrac{1}{\kappa}\ln\dfrac{Q}{Q-\kappa}\,, & 0 < \kappa < Q\,, \\ l_- = \dfrac{1}{\kappa}\ln\dfrac{Q}{\kappa - Q}\,, & Q < \kappa\,. \end{cases} \tag{6.8.6}$$

À la limite d'une séparation infinie des deux puits ($l \to \infty$), on obtient comme il se doit un niveau double (dégénéré) d'énergie égale à celle du niveau d'un puits isolé. Pour une séparation décroissante, l'un des niveaux, E_+, est de plus en plus lié et tend pour une séparation nulle ($l = 0$) vers le niveau du puits d'intensité double ($\kappa = 2Q$) résultant de la coalescence des deux puits à l'origine ; l'autre niveau, E_-, de moins en moins lié, disparaît en se fondant dans le continu pour une valeur *finie* de la séparation ($E_- = 0$ pour $l = Q^{-1}$) (figure **6.14b**). Naturellement encore, ces deux niveaux E_+ et E_- correspondent à des fonctions d'onde respectivement paire φ_+ et impaire φ_- (figure **6.15**).

On voit comment ce modèle (exactement soluble) illustre les caractères

généraux de la théorie quantique des états liés pour un puits double (voir *Rudiments*, chapitre 6, section 6). Il n'est pas difficile de généraliser le traitement au cas d'un puits double asymétrique (exercice **6.20**).

b) États de diffusion

La symétrie du puits est ici rendue inopérante par la dissymétrie des conditions aux limites (source des quantons en $x = -\infty$). Nous écrivons donc le potentiel sous la forme :

$$V(x) = -\frac{Q}{m}\Big[\delta(x) + \delta(x-l)\Big]\,, \tag{6.8.7}$$

et l'équation intégrale de la diffusion :

$$\begin{aligned}\varphi(x) &= e^{ipx} - i\frac{m}{p}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}y\, e^{-ip|x-y|}\,\Big[-\frac{Q}{m}\Big]\Big[\delta(y)+\delta(y-l)\Big]\varphi(y)\\ &= e^{ipx} + i\frac{Q}{p}\Big[\varphi(0)\,e^{ip|x|} + \varphi(l)\,e^{ip|x-l|}\Big]\,,\end{aligned} \tag{6.8.8}$$

avec les conditions de cohérence :

$$\begin{cases}\varphi(0) = 1 + i\dfrac{Q}{p}\Big[\varphi(0) + e^{ipl}\,\varphi(l)\Big]\,,\\[2ex] \varphi(l) = e^{ipl} + i\dfrac{Q}{p}\Big[e^{ipl}\,\varphi(0) + \varphi(l)\Big]\,.\end{cases} \tag{6.8.9}$$

On lit directement sur (6.8.8) l'amplitude de réflexion (en considérant les coefficients de e^{-ipx} pour x tendant vers $-\infty$) :

$$\mathfrak{r} = i\frac{Q}{p}\Big[\varphi(0) + e^{ipl}\,\varphi(l)\Big]\,. \tag{6.8.10}$$

Résolvant (6.8.9) pour $\varphi(0)$ et $\varphi(l)$, on obtient enfin pour le coefficient de réflexion $R = |\mathfrak{r}|^2$ l'expression :

$$R = \frac{\big[\cos pl - (Q/p)\sin pl\big]^2}{(p/2Q)^2 + \big[\cos pl - (Q/p)\sin pl\big]^2}\,. \tag{6.8.11}$$

Le graphe représentant les variations de R avec l'énergie (figure **6.16**) exhibe des oscillations avec, en particulier, des zéros pour certaines valeurs de l'énergie qui correspondent à des "transparences" du type Ramsauer-Townsend (voir *Rudiments*, chapitre 6, section 4B).

Il est intéressant de comparer à cette situation du double puits ponctuel celle d'une double barrière ponctuelle, où l'on trouve, outre des transparences analogues aux précédentes, des résonances correspondant à des états métastables "piégés" entre les deux barrières (exercice **6.17**).

B Le "peigne de Dirac"

On considère maintenant un potentiel *périodique* constitué de puits ponctuels équidistants et de même intensité, soit encore (figure **6.17**) :

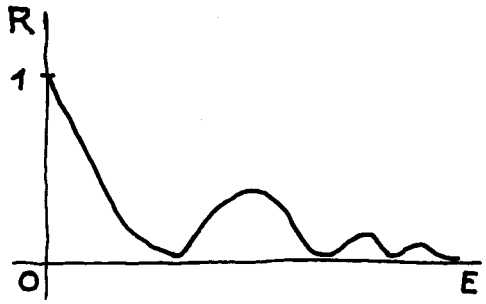


FIG. 6.16 – **Le coefficient de réflexion du puits double**

$$V(x) = -\frac{Q}{m} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - nl) \, . \tag{6.8.12}$$

Nous avons vu au chapitre 5, section 5E, que le spectre en énergie d'un quanton soumis à un tel potentiel était formé de bandes alternativement permises et interdites. Le calcul de ces bandes se fait très aisément à partir de l'expression générale (5.5.51) (compte-tenu de(5.5.49)) de la quasi-quantité de mouvement $\wp$ du quanton en terme de l'amplitude de transmission $\mathfrak{t}$, soit en l'occurrence, d'après (6.7.24) :

$$\begin{aligned} \cos \wp l &= \mathcal{R}\mathrm{e}\big[(1 + iQ/p)e^{ipl}\big] \\ &= \cos pl - \frac{Q}{p} \sin pl \, . \end{aligned} \tag{6.8.13}$$

Les bandes d'énergie permises correspondant à une propagation effective du quanton, soit à une quasi-quantité de mouvement réelle, sont donc définies par la condition :

$$\left| \cos pl - \frac{Q}{p} \sin pl \right| < 1 \, , \tag{6.8.14}$$

qu'illustre la figure **6.17**. Encore faut-il ajouter que, dans le cas présent, il peut exister (et il existe, de fait) une zone de propagation possible pour des valeurs négatives de l'énergie. En termes physiques, c'est la possibilité de transmission du quanton par effet tunnel entre les sites de localisation correspondant aux divers puits ponctuels, et ce "à travers" les barrières de potentiel ($V = 0 > E$), qui permet cette propagation. La condition correspondante s'obtient tout simplement en posant

$$E = -\frac{\kappa^2}{2m} \, , \tag{6.8.15}$$

et en remplaçant p par $i\kappa$ dans (6.8.13), soit

$$\cos \wp l = \cosh \kappa l - \frac{Q}{\kappa} \sinh \kappa l \, , \tag{6.8.16}$$

d'où :

$$\left| \cosh \kappa l - \frac{Q}{\kappa} \sinh \kappa l \right| < 1 \, . \tag{6.8.17}$$

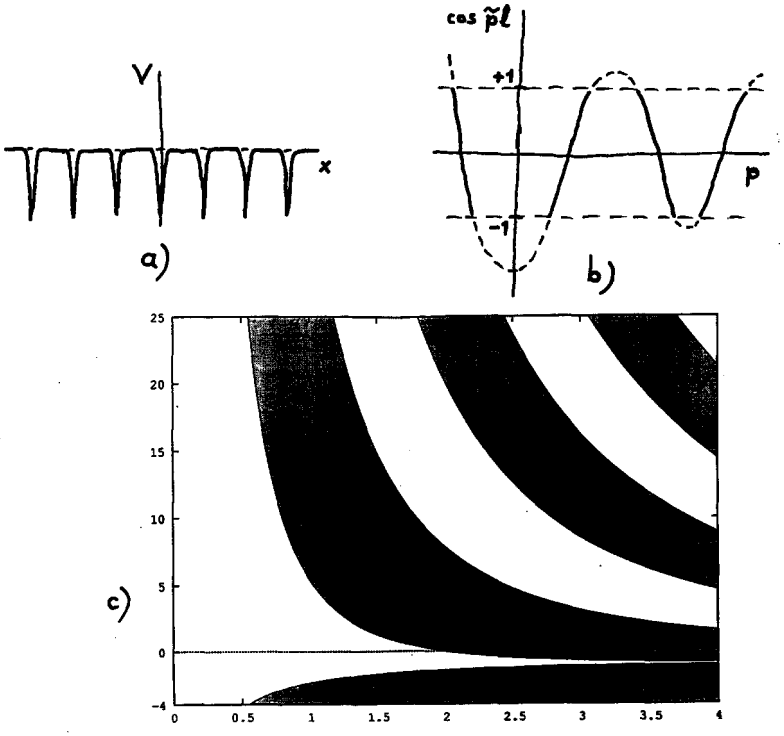


FIG. 6.17 – **Le "peigne de Dirac" infini (attractif)**
a) le potentiel périodique multiponctuel ;
b) représentation graphique de la condition spectrale $|\cos \wp l| < 1$ qui définit les bandes d'énergie permises ;
c) les bandes d'énergie permises (en blanc) du peigne de Dirac attractif ; en abscisse la période l (en unités Q^{-1}), en ordonnées l'énergie E (en unités $Q^2/2m$).

On n'obtient ainsi qu'une seule bande d'énergie permise (qui, pour des valeurs de Q telles que $Ql < 2$, se joint de façon continue à une bande d'énergie positive) (figure **6.17b**).

Une représentation commode — et de grande signification — du spectre de bande consiste à tracer le graphe de l'énergie $E = p^2/2m$ (ou $-\kappa^2/2m$) en fonction de la quasi-quantité de mouvement $\wp$ dans la "zone de Brillouin" $(-\pi/l < \wp < \pi/l)$ (figure **6.18**).

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux que l'on obtient pour un peigne de Dirac "dents en l'air", formé de pics δ. Un simple changement de signe de l'intensité des potentiels, c'est-à-dire de la constante Q dans les expressions (6.8.13) et (6.8.14), donne la solution de ce dernier problème. Il n'y a ici aucune bande permise d'énergie négative (figure **6.19**).

C Le puits N-uple

Nous considérons maintenant une situation intermédiaire entre le puits double et le puits périodique, à savoir celle d'un potentiel à N puits ponctuels

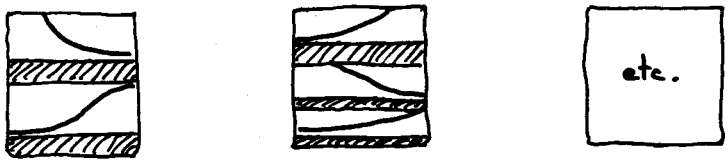


FIG. 6.18 – **Schémas de bande dans la zone de Brillouin**
Les valeurs de l'énergie en fonction de la quasi-quantité de mouvement $\wp$ (pour trois valeurs différentes du paramètre Ql).

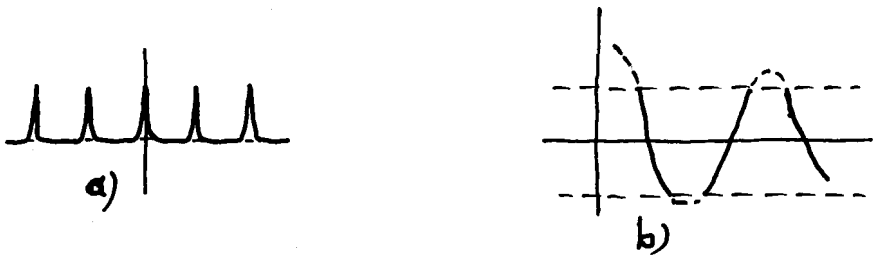


FIG. 6.19 – **Le "peigne de Dirac" infini répulsif**
a) le potentiel périodique multiponctuel ;
b) représentation graphique de la condition spectrale, $|\cos \wp l| < 1$, qui définit les bandes d'énergie permises.

équidistants :

$$V(x) = -\frac{Q}{m} \sum_{n=0}^{N-1} \delta(x - nl)\,, \tag{6.8.18}$$

avec pour objectif final d'étudier l'évolution du spectre en énergie quand $N \to \infty$ et de voir comment le spectre discret/continu du cas fini donne le spectre de bandes du cas limite. La simplicité technique des potentiels ponctuels permet ici une étude assez détaillée. Commençons, pour N fixé (fini) par étudier les états liés et les états de diffusion du potentiel.

a) États liés

L'équation de Schrödinger intégrale s'écrit :

$$\begin{aligned}\varphi(x) &= -\frac{m}{\kappa} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y\, e^{-\kappa|x-y|} \Big[-\frac{Q}{m} \sum_{n=0}^{N-1} \delta(y - nl) \Big] \varphi(y) \\ &= \frac{Q}{\kappa} \sum_{n=0}^{N-1} \varphi(nl)\, e^{-\kappa|x-nl|}\,, \end{aligned} \tag{6.8.19}$$

et la condition de cohérence pour les valeurs de la fonction d'onde aux points d'interaction prend la forme :

$$\varphi(n'l) = \frac{Q}{\kappa} \sum_{n=0}^{N-1} \varphi(nl)\, e^{-|n'-n|\kappa l}\,. \tag{6.8.20}$$

Ce système linéaire et homogène n'admet de solution non-triviale que si s'annule son déterminant. Les valeurs propres de l'énergie sont donc données par les valeurs de κ solutions de l'équation :

$$\text{Dét}\left(\delta_{nn'} - \frac{Q}{\kappa}\, e^{-|n-n'|\kappa l}\right) = 0\,. \tag{6.8.21}$$

Ce déterminant se calcule avec un peu d'astuce, en posant :

$$\lambda = \frac{Q}{\kappa}\,, \qquad \alpha = e^{-\kappa l}\,. \tag{6.8.22}$$

L'équation (6.8.21) s'écrit alors

$$\begin{vmatrix} 1-\lambda & -\lambda\alpha & -\lambda\alpha^2 & \dots & -\lambda\alpha^{N-1} \\ -\lambda\alpha & 1-\lambda & -\lambda\alpha & \dots & -\lambda\alpha^{N-2} \\ -\lambda\alpha^2 & -\lambda\alpha & 1-\lambda & \dots & -\lambda\alpha^{N-3} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -\lambda\alpha^{N-1} & -\lambda\alpha^{N-2} & -\lambda\alpha^{N-3} & \dots & 1-\lambda \end{vmatrix} = 0\,. \tag{6.8.23}$$

Soustrayant à chaque colonne (sauf la dernière) la suivante multipliée par α, répétant la même opération pour les lignes, et divisant le tout par α, on obtient l'équation ô combien plus plaisante

$$\begin{vmatrix} \gamma & -1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -1 & \gamma & -1 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & \gamma & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \gamma & -1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & \delta \end{vmatrix} = 0\,, \tag{6.8.24}$$

où l'on a défini :

$$\gamma := (1+\lambda)\alpha + (1-\lambda)\alpha^{-1}\,, \tag{6.8.25}$$

et

$$\delta := (1-\lambda)\alpha^{-1} = \left(1 - \frac{Q}{\kappa}\right) e^{\kappa l}\,. \tag{6.8.26}$$

La condition (6.8.24), qui détermine les niveaux d'énergie ne l'oublions pas, s'écrit alors

$$\delta\, \Delta_{N-1}(\gamma) - \Delta_{N-2}(\gamma) = 0\,, \tag{6.8.27}$$

où l'on a défini les déterminants d'ordre ν :

$$\Delta_\nu(\gamma) := \begin{vmatrix} \gamma & -1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -1 & \gamma & -1 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & \gamma & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \gamma & -1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & \gamma \end{vmatrix} = 0\,, \tag{6.8.28}$$

Les déterminants obéissent à la relation de récurrence :

$$\Delta_\nu = \gamma\,\Delta_{\nu-1} - \Delta_{\nu-2}\,, \qquad \text{avec } \Delta_0 = 1 \text{ et } \Delta_1 = \gamma. \tag{6.8.29}$$

On montre sans mal (exercice **6.18**) qu'en définissant un nouveau (et dernier !) paramètre θ par

$$2\cos\theta = \gamma = 2\left(\cosh\kappa l - \frac{Q}{\kappa}\sinh\kappa l\right), \tag{6.8.30}$$

la relation de récurrence (6.8.29) a la solution très simple :

$$\Delta_\nu = \frac{\sin(\nu+1)\theta}{\sin\theta}\,. \tag{6.8.31}$$

(Notons que cela vaut même si $|\gamma| > 2$, en choisissant dans (6.8.30) θ imaginaire pur.) La condition (6.8.27) prend alors la forme :

$$\frac{\sin(N-1)\theta}{\sin N\theta} = \delta = \left(1 - \frac{Q}{\kappa}\right)e^{\kappa l}\,. \tag{6.8.32}$$

Les deux équations (6.8.30) et (6.8.32) liant θ et κ déterminent les niveaux d'énergie. Leur discussion est facilitée si on les met sous la forme :

$$\begin{aligned}
&\frac{\kappa}{Q} = \left|\frac{\sin N\theta}{\sin\theta}\right|,\\
&e^{\kappa l} = \frac{\sin N\theta \pm \sin\theta}{\sin(N+1)\theta} = \begin{cases} \dfrac{\cos\frac{N+1}{2}\theta}{\cos\frac{N-1}{2}\theta}\,, & (\sin N\theta > 0)\,,\\[2ex] \dfrac{\sin\frac{N+1}{2}\theta}{\sin\frac{N-1}{2}\theta}\,, & (\sin N\theta < 0)\,. \end{cases}
\end{aligned} \tag{6.8.33}$$

L'exercice **6.19** discute la solution de ce système. Les valeurs possibles de θ appartiennent à N intervalles séparés,

$$\nu\frac{\pi}{N} \le \theta \le (\nu+1)\frac{\pi}{N}\,, \quad \nu = 0, 1, 2, \ldots, N-1, \tag{6.8.34}$$

correspondant à N branches de la fonction $\kappa(l)$, c'est-à-dire à N niveaux d'énergies. On se convainc aisément que les valeurs de κ telle que $|\gamma| > 2$ qui conduiraient, selon (6.8.30), à des valeurs imaginaires pures pour θ sont impossibles.

On aboutit aux conditions physiques suivantes qu'illustre la figure **6.20** :
— le puits N-uple admet au maximum N états liés ;
— pour $Ql > 2$, il y a toujours N niveaux, qui tendent tous vers le niveau du puits isolé ($\kappa = Q$) lorsque $l \to \infty$, aboutissant ainsi à un niveau dégénéré d'ordre N, conformément à l'intuition physique (N puits delta identiques, infiniment séparés) ;
— lorsque Ql diminue, $N-1$ niveaux disparaissent tour à tour dans le continuum ($E > 0$) pour des valeurs critiques

$$(Ql)_n = 1 + \cos\frac{n\pi}{N}\,, \quad n = 1, 2, \ldots, N-1\,; \tag{6.8.35}$$

— lorsque $Ql \to 0$, seul reste lié (de plus en plus !) le niveau fondamental, qui à la limite où $Ql = 0$, est défini par $\kappa_0 = NQ$, conformément, là encore, à l'intuition physique puisque la situation est celle d'un unique puits delta d'intensité NQ.

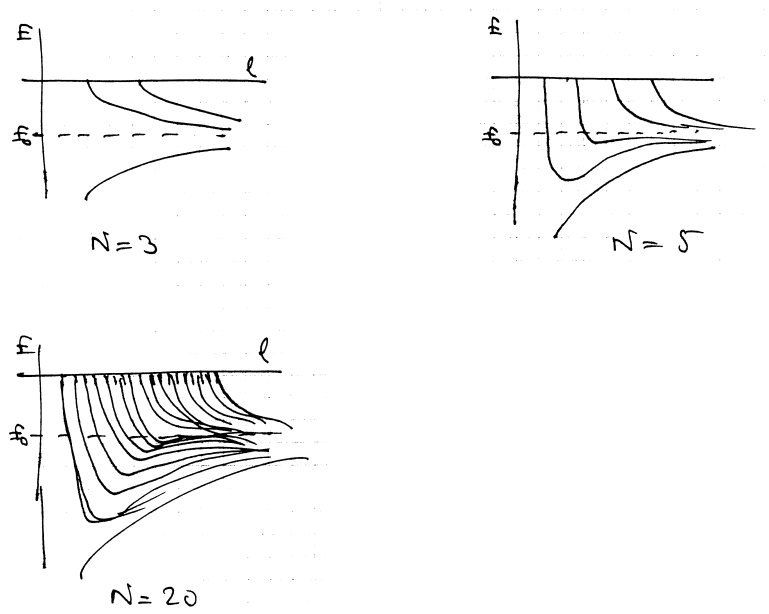


FIG. 6.20 – **Les états liés du peigne de Dirac fini**

b) États de diffusion

La diffusion par un puits N-uple se traite aisément par une méthode matricielle, déjà esquissée au chapitre 5, section 5E, utilisant la matrice de transfert M précédemment introduite (6.7.31). En effet, à une fonction d'onde "à gauche",

$$\varphi(x) = a\, e^{ipx} + b\, e^{-ipx}\,, \qquad \text{pour } x < 0, \tag{6.8.36}$$

avec $p > 0$, correspond la fonction d'onde "à droite" de l'ensemble des N puits :

$$\varphi(x) = c\, e^{ipx} + d\, e^{-ipx}\,, \qquad \text{pour } x > Nl, \tag{6.8.37}$$

où les coefficients (c, d) s'obtiennent à partir de (a, b) par le jeu des transmissions à travers les N puits, et des propagations intermédiaires. Désignons par :

$$\mathsf{D} = \begin{pmatrix} e^{ipl} & 0 \\ 0 & e^{-ipl} \end{pmatrix}\,, \tag{6.8.38}$$

la matrice qui correspond à une simple propagation sur la distance l entre deux puits. C'est alors la matrice

$$\widetilde{\mathsf{M}} = \mathsf{MD} = \begin{pmatrix} (1 + iQ/p)e^{ipl} & i(Q/p)e^{-ipl} \\ -i(Q/p)e^{ipl} & (1 - iQ/p)e^{-ipl} \end{pmatrix}\,, \tag{6.8.39}$$

qui représentera la propagation d'un puits (compris) à l'autre (non compris). La matrice de transfert à travers la chaîne de N puits sera tout simplement $\widetilde{\mathsf{M}}^N$. Cette matrice se calcule très aisément à partir de la remarque que $\widetilde{\mathsf{M}}$, comme toute matrice, annule son polynôme caractéristique. Celui-ci étant de degré 2, il existe donc nécessairement une relation de la forme :

$$\widetilde{\mathsf{M}}^2 = \alpha_2\, \widetilde{\mathsf{M}} + \beta_2\, \mathrm{I} \tag{6.8.40}$$

qui, par itération, entraîne l'existence d'une relation similaire pour $\widetilde{\mathsf{M}}^N$:

$$\widetilde{\mathsf{M}}^N = \alpha_N \, \widetilde{\mathsf{M}} + \beta_N \, \mathrm{I} \, . \tag{6.8.41}$$

Les coefficients α_N et β_N se calculent sans mal dans la base où $\widetilde{\mathsf{M}}$ est diagonale ; cette base existe bien, car $\widetilde{\mathsf{M}}$, bien que n'étant ni hermitique ni unitaire, est cependant une matrice normale — et d'ailleurs unimodulaire, nous le savons. Ses valeurs propres s'écrivent :

$$\mu_\pm = e^{\pm i\tau} \, , \qquad \text{où } \cos\tau = \cos pl - \frac{Q}{p} \sin pl \tag{6.8.42}$$

(τ étant soit réel, soit imaginaire pur). Dans la base où $\widetilde{\mathsf{M}}$ est diagonale, la relation (6.8.41) fournit :

$$e^{\pm iN\tau} = \alpha_N \, e^{\pm i\tau} + \beta_N \, . \tag{6.8.43}$$

D'où :

$$\alpha_N = \frac{\sin N\tau}{\sin\tau} \, , \qquad \beta_N = -\frac{\sin(N-1)\tau}{\sin\tau} \tag{6.8.44}$$

(les homologies entre (6.8.42)–(6.8.44) et (6.8.30)–(6.8.31) ne sont évidemment pas le fait du hasard). On en tire directement la matrice de transfert globale :

$$\widetilde{\mathsf{M}}^N = \begin{pmatrix} (1+iQ/p)e^{ipl}\alpha_N + \beta_N & i(Q/p)e^{-ipl}\alpha_N \\ -i(Q/p)e^{ipl}\alpha_N & (1-iQ/p)e^{-ipl}\alpha_N + \beta_N \end{pmatrix} \, , \tag{6.8.45}$$

et, par voie de conséquence, l'amplitude de transmission :

$$\mathfrak{t}^{(N)} = \big[(1-iQ/p)e^{-ipl}\alpha_N + \beta_N\big]^{-1} . \tag{6.8.46}$$

Un peu d'algèbre, utilisant (6.8.42) et la formule connexe

$$\sin pl + \frac{Q}{p}\cos pl = \left(\sin^2\tau + \frac{Q^2}{p^2} \right)^{1/2} , \tag{6.8.47}$$

conduit finalement à l'expression

$$\mathfrak{t}^{(N)} = \left[\cos N\tau - i\left(1 + \frac{Q^2}{p^2 \sin^2\tau}\right)^{1/2} \sin N\tau \right]^{-1} , \tag{6.8.48}$$

d'où le coefficient de transmission lui-même pour le puits N-uple :

$$T^{(N)} = \left(1 + \frac{Q^2}{p^2} \frac{\sin^2 N\tau}{\sin^2\tau} \right)^{-1} , \tag{6.8.49}$$

dont on appréciera la (relative) élégance. On vérifiera que pour le cas $N = 2$, cette expression est conforme au calcul déjà effectué (voir (6.8.11)).

La représentation graphique des variations $T^{(N)}$ en fonction de l'énergie (figure **6.21**) montre les habituelles transparences de type Ramsauer-Townsend ($T = 1$). Mais la comparaison de ces graphes lorsque N augmente, montre de façon particulièrement intéressante l'apparition du spectre de bandes à la limite où $N \to \infty$. C'est ce que nous allons discuter pour terminer — et c'était la raison d'être essentielle des calculs qui précèdent.

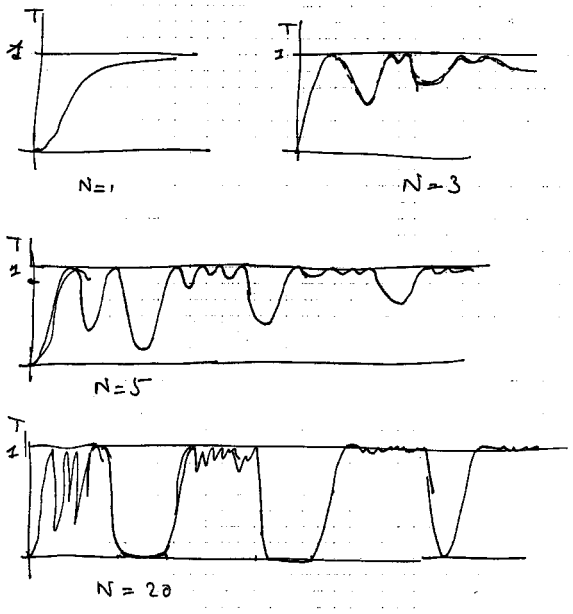


FIG. 6.21 – **Le coefficient de transmission du puits N-uple.**

D La formation des bandes ($N \to \infty$)

Nous voudrions montrer ici comment s'articulent les résultats précédents — l'étude des spectres discret et continu pour N fini (section C) d'une part, et la mise en évidence des spectres de bande pour N infini (section B). Étudions donc de façon plus précise la limite $N \to \infty$ du puits N-uple.

a) États liés

Pour des valeurs fixées des paramètres Q et l, lorsque N croît indéfiniment, il est aisé de voir que le nombre de niveaux, solutions de l'équation (6.8.32) croît indéfiniment. Les valeurs correspondantes de θ viennent densifier, avec une répartition uniforme, l'intervalle $[0, \pi]$, où, encore, par rapport à la variable κ, tout l'intervalle correspondant à l'inégalité

$$-1 < \cosh pl - \frac{Q}{p} \sinh pl < 1 \tag{6.8.50}$$

(qui permet à θ de prendre des valeurs réelles (voir (6.8.30)). Autrement dit, les niveaux d'énergie, discrets tant que N est fini, couvrent à la limite où $N \to \infty$ toute la bande d'énergie qui est précisément la première bande permise calculée directement (voir (6.8.17)). Pour les énergies négatives, l'apparition des bandes permises résulte donc simplement de la densification des niveaux résultant de la levée de dégénérescence (par effet tunnel) du niveau multiple correspondant aux niveaux de chaque puits. Ce phénomène, par-delà sa mise en évidence explicite qui fait l'intérêt des potentiels ponctuels, est très général. Il a pu d'ailleurs être très élégamment observé expérimentalement par la spectroscopie moléculaire (figure **6.22**).

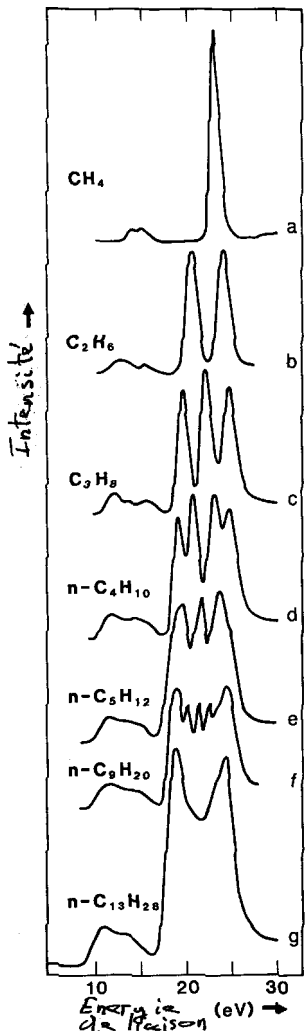


FIG. 6.22 – **Spectroscopie de chaînes moléculaires**
Soumis à un rayonnement X les molécules d'alcanes en phase gazeuse émettent des photoélectrons dont on mesure le spectre en énergie.
a) Le spectre de la molécule de méthane ($C H_4$) présente en particulier un pic correspondant à l'énergie de liaison (23 eV) d'un électron sur l'atome de carbone.
b) La molécule d'éthane ($C_2 H_6$) comporte deux atomes de carbone. Le dédoublement du pic observé indique l'existence de deux états liés.
c) La molécule de propane ($C_3 H_8$) comporte trois atomes de carbone en chaîne ; on observe trois états liés.
d) De même pour le butane normal ($n - C_4 H_{10}$) ; on observe quatre états liés.
e) f) g) À partir du pentane ($n - C_5 H_{12}$) la résolution expérimentale est insuffisante pour séparer les pics. Le groupe d'états liés, de plus en plus dense, prend l'aspect d'une bande.
[D'après J.J. Pireaux & R. Caudano, "Experimental Picture of the Band Structure Formation in a Solid", *Am. J. Phys.* **52** (1984), 821]

b) États de diffusion

Pour des valeurs finies de N, tout le spectre des énergies positives est accessible au quanton. Autrement dit, il peut toujours se propager à travers le réseau fini des N puits. Cependant, à considérer son coefficient de transmission $T^{(N)}$ lorsque N croît, on constate (figure **6.21**) que, suivant les valeurs de l'énergie, deux comportements bien différents se manifestent :
— dans certaines zones, les transparences de Ramsauer-Townsend s'accumulent et le coefficient $T^{(N)}$ tend globalement vers l'unité, ce qui traduit la possibilité pour le quanton d'une propagation quasi libre à travers ce réseau (de taille de plus en plus grande) ;
— dans les autres zones, en revanche, le coefficient $T^{(N)}$ devient de plus en plus petit, tendant vers zéro, ce qui traduit à l'inverse l'impossibilité pour le quanton de se propager au travers du réseau.

On peut voir, à partir de l'expression (6.8.49) que ces deux zones correspondent respectivement aux cas où τ est, soit réel, soit imaginaire pur (voir (6.8.42)). Ainsi, la propagation quasi-libre a-t-elle lieu, à la limite où $N \to \infty$, pour les valeurs de l'énergie telles que :

$$-1 < \cos pl - \frac{Q}{p} \sin pl < 1 \,. \tag{6.8.51}$$

On retrouve tout naturellement la condition (6.8.14) obtenue directement pour le cas $N = \infty$, qui définit les bandes permises. Bien entendu, l'angle τ est précisément le déphasage (par maille) de l'amplitude de propagation quasi libre, relié à la quasi-quantité de mouvement $\tilde{p}$ par $\tau = \tilde{p}l$. Ainsi donc, pour les énergies positives, l'apparition de la structure de bandes résulte de l'inhibition de la propagation pour certaines valeurs de l'énergie.

Il convient, pour conclure, d'insister sur le fait que si deux mécanismes différents sont à l'œuvre pour engendrer le spectre de bandes lorsque le nombre N de sites d'interaction croît, cette dualité d'origine disparaît complètement une fois le passage à la limite $N \to \infty$ effectué. De fait, pour un potentiel périodique ($N = \infty$), il n'y a aucune différence de nature entre des bandes correspondant à des valeurs positives ou négatives de l'énergie. D'ailleurs, nous l'avons vu, pour certaines valeurs des paramètres, la valeur $E = 0$ se situe à l'intérieur d'une même bande permise sans y jouer de rôle particulier. À la vérité, cette valeur $E = 0$ perd toute signification physique. En effet, pour N fini, la valeur $E = 0$, définie — par convention — comme l'énergie potentielle constante à l'infini, est la valeur minimale de l'énergie d'un quanton asymptotiquement libre, c'est-à-dire (à $x = \pm\infty$) soustrait à l'action du potentiel d'interaction. Mais, dès lors que le potentiel est périodique et que son effet s'étend à toute la droite, il n'existe plus de possibilité pour le quanton d'être asymptotiquement libre.

III. POTENTIEL LINÉAIRE

9 Le quanton dans un champ uniforme

En mécanique classique, le problème le plus simple, après celui d'une particule libre, en mouvement uniforme, est celui d'une particule soumise à une

Grandeur physique :	longueur	temps	vitesse	énergie
Expression théorique de l'échelle caractéristique	$\left(\frac{\hbar^2}{mF}\right)^{1/3}$	$\left(\frac{\hbar m}{F^2}\right)^{1/3}$	$\left(\frac{\hbar F}{m^2}\right)^{1/3}$	$\left(\frac{\hbar^2 F^2}{m}\right)^{1/3}$
Valeur numérique pour un neutron dans le champ de pesanteur ($g = 10\,\mathrm{m\,s^{-2}}$)	$10^{-5}\,\mathrm{m}$	$10^{-3}\,\mathrm{s}$	$10^{-2}\,\mathrm{m\,s^{-1}}$	$10^{-12}\,\mathrm{eV}$
Valeur numérique pour un électron dans un champ électrique ($E = 10^5\,\mathrm{V\,m^{-1}}$)	$10^{-8}\,\mathrm{m}$	$10^{-12}\,\mathrm{s}$	$10^{4}\,\mathrm{m\,s^{-1}}$	$10^{-3}\,\mathrm{eV}$

TAB. 6.4 – **Grandeurs physiques et échelles caractéristiques pour un quanton dans un champ de force uniforme**

force constante, dont le mouvement, on le sait depuis Galilée, est uniformément accéléré. Il est amusant de constater que le problème quantique correspondant n'est pas tout à fait aussi élémentaire, tout au moins quant à son développement mathématique formel. De plus, c'est tout récemment que des expériences ont enfin pu mettre en évidence les aspects proprement quantiques du mouvement dans un tel champ uniforme, en l'occurence le champ gravitationnel terrestre. Une estimation des ordres de grandeur impliqués est à cet égard instructive.

Soit donc un quanton de masse m soumis à une force constante F. Les aspects quantiques de son comportement sont évidemment sous la juridiction de la constante quantique $\hbar$. L'analyse dimensionnelle, à partir de ces trois constantes, fournit sans mal les échelles caractéristiques du problème, en particulier d'espace, de temps, de vitesse et d'énergie (voir exercice **6.22**). On peut alors estimer leurs valeurs numériques dans deux cas qui semblent physiquement intéressants :
— un neutron en chute libre dans le champ de pesanteur à la surface de la Terre, sur lequel s'exerce la force gravitationnelle $F = m_n g = 1{,}6 \times 10^{-26}\,\mathrm{N}$;
— un électron accéléré par un champ électrique de $10^5\,\mathrm{V\,m^{-1}}$, valeur couramment rencontrée (par exemple dans un microscope électronique), sur lequel s'exerce la force électrostatique $F = q_e E = 1{,}6 \times 10^{-14}\,\mathrm{N}$.
Le tableau **6.4** résume les résultats obtenus.

Ces échelles ne semblent a priori guère favorables à la mise en évidence expérimentale d'effets spécifiquement quantiques. Considérons, par exemple, un atome en mouvement balistique dans le champ de pesanteur, tel ceux qu'utilisent certaines horloges atomiques. Les ordres de grandeur pertinents étant très voisins de ceux concernant un neutron, cet atome pourrait, lancé vers le haut, pénétrer dans une région classiquement inaccessible et être trouvé au-delà du sommet de sa trajectoire classique, mais sur une distance de l'ordre du micron au plus. Pourtant, on verra plus bas que, dans le cas au moins des neutrons en chute libre, certaines expériences sont désormais possibles et ont été réalisées.

Avant d'aborder le traitement formel du problème, en résolvant l'équation de Schrödinger idoine, il vaut la peine de discuter qualitativement la nature

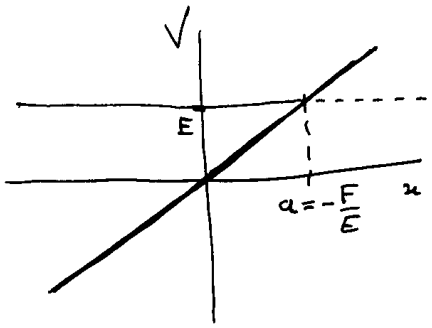


FIG. 6.23 – **Le potentiel linéaire**
Le potentiel $V = -Fx$ (pour une force constante $F < 0$). Pour une particule classique d'énergie E, la région en trait interrompu est inaccessible.

des solutions attendues. Le potentiel dont dérive la force constante F s'écrit $V(x) = -Fx$, avec le choix d'origine le plus simple (figure **6.23**). C'est donc un potentiel non-borné inférieurement et le spectre d'énergie du quanton n'aura pas de niveau fondamental. Cet aspect du problème pourrait sembler lui ôter tout intérêt physique ; s'il n'en va pas ainsi, c'est qu'on peut certes obtenir un état d'énergie aussi basse que l'on veut mais à condition de déporter sa localisation indéfiniment loin (vers la gauche avec les conventions choisies), hors donc de la zone physiquement intéressante, présumée se trouver à distance finie. Au demeurant, un champ de force physique ne saurait être uniforme dans tout l'espace : pour une valeur, éventuellement très grande, de l'abscisse, c'est un potentiel borné plus réaliste qui remplace le potentiel linéaire ici considéré. Par ailleurs, ce potentiel ne saurait confiner le quanton. En d'autres termes, le spectre d'énergie du quanton consiste en la droite réelle entière, $E \in]-\infty, +\infty[$. Pour toute énergie E donnée, seule la demi-droite pour laquelle $E > -Fx$ est classiquement accessible. Dans cette région, on s'attend à un comportement propagatif du quanton, avec réflexion sur la barrière de potentiel. Dans la région classiquement inaccessible, par contre, le quanton, grâce à sa délocalisation, pourra pénétrer au-delà de la limite classique de son mouvement mais non se propager.

10 L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde

A Réduction et dédimensionnement du hamiltonien

Nous nous limitons, dans ce qui suit, au cas unidimensionnel. Le hamiltonien du quanton de masse m soumis à une force constante F s'écrit :

$$H = \frac{P^2}{2m} - FX \, . \tag{6.10.1}$$

Nous choisissons d'emblée la réalisation "x" pour écrire l'équation de Schrödinger indépendante du temps, qui régit la fonction d'onde $\varphi_E(x)$ d'un état stationnaire d'énergie E :

$$-\frac{1}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\varphi_E}{\mathrm{d}x^2} - Fx\varphi_E = E\varphi_E \, . \tag{6.10.2}$$

Une simplification considérable apparaît immédiatement si l'on choisit l'origine des abscisses au point de rebroussement du mouvement classique, soit $a = -E/F$. En effectuant une translation de a, ce qui équivaut au remplacement $x \to x' := x + E/F$, l'équation de Schrödinger prend la forme

$$-\frac{1}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\varphi_E}{\mathrm{d}x'^2} - Fx'\varphi_E = 0\,, \tag{6.10.3}$$

correspondant à un état d'énergie nulle. En d'autres termes, une translation de l'abscisse équivaut à un décalage de l'énergie :

$$\varphi_E(x) = \varphi_0(x + E/F)\,. \tag{6.10.4}$$

Cette propriété est évidemment liée au caractère affine de la fonction potentiel, dont le graphe a partout le même aspect. Ainsi, toutes les fonctions d'onde des états stationnaires du quanton se réduisent-elles à l'une d'entre elles par simple translation, de sorte qu'elles sont "les mêmes", à un décalage spatial près. Il suffit donc de résoudre l'équation de Schrödinger pour une valeur particulière de l'énergie. Nous choisirons, bien sûr, la valeur nulle, et, dans ce cas, omettrons désormais de préciser cette valeur en indice de la fonction d'onde.

Nous achevons nos préparatifs en dédimensionnant l'équation de Schrödinger, prenant pour unités de force $|F| = 1$, et de masse $2m = 1$. Au facteur "2" près dans ce dernier choix (qui s'avère le plus commode pour la suite), cela revient à choisir comme étalons de longueur, temps, énergie, etc., les grandeurs caractéristiques données dans le tableau **6.4**. Enfin, nous choisissons, en conformité avec la figure **6.23**, le cas $F < 0$ pour lequel le potentiel est croissant. Avec ces différentes conventions, l'équation de Schrödinger (valable, répétons-le, pour tous les états stationnaires à une translation près) s'écrit :

$$-\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2} + x\varphi = 0\,. \tag{6.10.5}$$

B La fonction d'Airy

La forme de l'équation (6.10.5) est, on en conviendra, particulièrement simple — mais sa solution n'est pas évidente pour autant et ne figure pas au répertoire élémentaire des fonctions des fonctions spéciales. La façon la plus simple de l'étudier consiste à effectuer une transformation de Fourier sur l'équation (6.10.5). On aurait d'ailleurs pu le prévoir directement au seul vu du hamiltonien (6.10.1) : la quantité de mouvement y intervenant au carré et la position à la première puissance seulement, il semble plus naturel de représenter la position par un opérateur différentiel et la quantité de mouvement par un opérateur multiplicatif plutôt que l'inverse (voir cependant, pour un point un peu subtil, l'exercice **6.23**). En réalisation "p", la diagonalisation du hamiltonien (6.10.1) s'écrit immédiatement :

$$p^2\widehat{\varphi} + i\frac{\mathrm{d}\widehat{\varphi}}{\mathrm{d}p} = 0\,. \tag{6.10.6}$$

D'où, sans difficulté aucune : $\widehat{\varphi}(p) = C\exp(\frac{i}{3}p^3)$.Rappelons-nous que cette fonction d'onde (en quantité de mouvement) correspond à la valeur $E = 0$ de l'énergie. Il est intéressant d'écrire la fonction d'onde générale pour une valeur E quelconque de l'énergie. Si deux fonctions d'onde spatiales pour des valeurs

différentes de l'énergie sont reliées l'une à l'autre par translation, leurs transformées de Fourier le sont par modulation ; autrement dit, à (6.10.4) répond, d'après (4.3.47), la relation $\widehat{\varphi}_E(p) = \exp(iEp)\widehat{\varphi}_0(p)$, soit $\widehat{\varphi}_E(p) = C\exp(iEp + \frac{i}{3}p^3)$. L'intérêt de cette expression est qu'elle nous permet de vérifier l'orthogonalité et la complétude des fonctions d'onde correspondant à des valeurs propres différentes de l'énergie. On obtient immédiatement (exercice **6.24**) :

$$\begin{aligned} \int \mathrm{d}p\, \overline{\widehat{\varphi}_{E'}(p)}\, \widehat{\varphi}_E(p) &= 2\pi|C|^2\delta(E'-E)\,, \\ \widehat{\varphi}_E(p)\, \overline{\widehat{\varphi}_E(p')} &= 2\pi|C|^2\delta(p-p'). \end{aligned} \tag{6.10.7}$$

Nous sommes donc amenés à choisir la valeur $C = (2\pi)^{-1/2}$ de la constante de normalisation, d'où, en définitive, la fonction d'onde en quantité de mouvement adéquatement normalisée (à énergie nulle) :

$$\widehat{\varphi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{\frac{i}{3}p^3}\,. \tag{6.10.8}$$

Par transformation de Fourier inverse (4.3.49), nous obtenons la fonction d'onde spatiale :

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}p\, e^{ipx+\frac{i}{3}p^3} \\ &= \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}p\, \cos(px+\tfrac{i}{3}p^3)\,. \end{aligned} \tag{6.10.9}$$

Cette fonction appartient à une classe de fonctions connues et étudiées depuis le dix-neuvième siècle, les fonctions de Bessel. On la rencontre dans divers problèmes d'optique ondulatoire ; elle porte le nom de fonction d'Airy, et se note conventionnellement "Ai" ; on peut donc aussi bien écrire $\varphi(x) = \mathrm{Ai}(x)$.

Par souci de généralité, écrivons explicitement les fonctions d'onde correspondant à une énergie E quelconque :

$$\begin{aligned} \widehat{\varphi}_E(p) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{-iEp+\frac{i}{3}p^3}\,, \\ \varphi_E(x) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}p\, e^{ip(x-E)+\frac{i}{3}p^3} = \mathrm{Ai}(x-E)\,. \end{aligned} \tag{6.10.10}$$

Il convient de noter que les états stationnaires ainsi caractérisés ne montrent aucune localisation : la densité en position, soit $\rho_E(x) := |\varphi_E(x)|^2$, est oscillante avec une amplitude si faiblement variable que l'extension spatiale de l'état (mesurée par exemple par sa dispersion quadratique ΔX) est infinie ; rien d'étonnant à cela d'ailleurs, étant donné l'absence de toute échelle spatiale dans le potentiel. Quant à la densité en quantité de mouvement, soit $\sigma_E(p) := |\widehat{\varphi}_E(p)|^2 = (2\pi)^{-1}$, elle est constante, et sa dispersion $\pm\Delta P$ est donc elle aussi infinie (exercice **6.25**).

C Comportements asymptotiques et à l'origine

L'examen de l'équation (6.10.5) suffit à montrer que, pour les valeurs positives de la variable, la fonction d'onde aura un comportement de type exponentiel, alors qu'il sera nécessairement oscillatoire pour les valeurs négatives,

comme nous l'avons prévu pour des raisons physiques. Précisons ces comportements pour les grandes valeurs de la variable.

Envisageons tout d'abord le cas des valeurs négatives. Nous écrivons l'expression intégrale de la fonction d'onde (6.10.9) sous la forme :

$$\varphi(x) = \frac{1}{\pi}\,\mathcal{R}\mathrm{e}\int_0^{+\infty} \mathrm{d}p\, e^{ipx+\frac{i}{3}p^3}\,, \qquad x<0. \tag{6.10.11}$$

Fixons notre attention sur la phase de l'intégrand, $\chi(p) = px + \frac{1}{3}p^3$; elle admet un extrémum au point $p_0 = \sqrt{-x}$. En ce point, la phase est stationnaire ; autour de ce point, les oscillations de l'intégrand sont minimales, et les contributions principales à l'intégrale proviennent donc de cette région. On peut alors approximer cette intégrale en développant la phase de l'intégrand autour du point de stationnarité et en ne gardant que les contributions d'ordre le plus bas. En posant $p = p_0 + q$, il vient :

$$\begin{aligned}\chi(p) &= px + \frac{1}{3}p^3 \\ &= -(p_0+q)p_0^2 + \frac{1}{3}(p_0+q)^3 = -\frac{2}{3}p_0^3 + p_0q^2 + \frac{1}{3}q^3 \\ &\underset{q\ll p_0}{\approx} -\frac{2}{3}p_0^3 + p_0q^2\,.\end{aligned} \tag{6.10.12}$$

D'où l'expression approchée :

$$\begin{aligned}\varphi(x) &\approx \frac{1}{\pi}\,\mathcal{R}\mathrm{e}\int_{-p_0}^{+\infty} \mathrm{d}q\, e^{-\frac{2i}{3}p_0^3+ip_0q^2} \\ &\approx \frac{1}{\pi}\,\mathcal{R}\mathrm{e}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}q\, e^{-\frac{2i}{3}p_0^3+ip_0q^2} \\ &\approx \frac{1}{\pi}\mathcal{R}\mathrm{e}\Big[\Big(\frac{\pi}{-ip_0}\Big)^{1/2}\exp\Big(-\frac{2i}{3}\,p_0^3\Big)\Big]\,,\end{aligned} \tag{6.10.13}$$

compte tenu de la valeur connue de l'intégrale gaussienne, soit enfin

$$\varphi(x) \underset{x\to-\infty}{\sim} \pi^{-1/2}|x|^{-1/4}\cos\Big(\frac{2}{3}|x|^{3/2} - \frac{\pi}{4}\Big)\,. \tag{6.10.14}$$

On obtient bien le comportement oscillatoire attendu. Que ces oscillations se resserrent quand la variable augmente indéfiniment se comprend aisément en termes physiques : pour les grandes valeurs (négatives) de la position, le potentiel décroît indéfiniment et la valeur locale de l'énergie cinétique augmente. Par conséquent, la valeur locale de la quantité de mouvement augmente elle aussi, et la longueur d'onde de de Broglie, période des oscillations, diminue. Naturellement, il convient d'interpréter la fonction d'onde réelle (6.10.14) comme la superposition de deux fonctions exponentielles correspondant respectivement à une onde incidente et à une onde réfléchie (avec un coefficient de réflexion unité).

On peut également interpréter sans mal la décroissance en $|x|^{-1/4}$ de l'amplitude des oscillations avec la distance $|x|$ au point de rebroussement classique. Une particule classique, dans ces conditions, prend un mouvement uniformément accéléré $x = (F/2m)t^2$, soit encore $t \propto |x|^{1/2}$, ce qui veut dire qu'elle passe sur

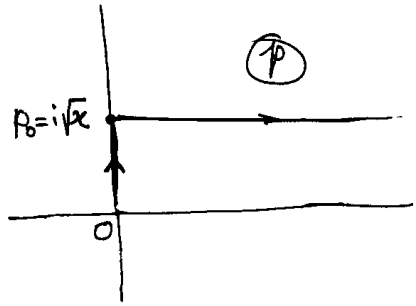


FIG. 6.24 – **Contour d'intégration pour la fonction d'Airy**
Dans le plan complexe en p, l'intégrale (6.10.15) sur l'axe réel est évaluée en déformant le contour pour permettre d'utiliser la méthode de la phase stationnaire.

l'intervalle δx un temps $\delta t \propto |x|^{-1/2}\delta x$ (plus elle va vite, moins elle s'attarde sur un intervalle de longueur donnée !). Pour notre quanton, de la forme (6.10.14) de la fonction d'onde, on déduit la densité de probabilité de localisation du quanton : $\rho(x) \approx \pi^{-1}|x|^{-1/2}\cos^2\left(\frac{2}{3}|x|^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right)$. Il s'agit, notons-le de probabilité relative, c'est-à-dire non-normalisée — n'oublions pas que nous avons affaire à un état de diffusion. En moyennant sur un intervalle δx suffisamment grand devant la longueur d'onde de de Broglie locale (autrement dit sur un nombre d'oscillations suffisamment grand), on obtient $\delta\mathcal{P}(x) \propto |x|^{-1/2}\delta x$, résultat qui rejoint celui de la théorie classique.

Passons maintenant au cas des valeurs positives de la variable x. Nous voulons évaluer

$$\varphi(x) = \frac{1}{\pi}\,\mathcal{R}\mathrm{e}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}p\, e^{ipx+\frac{i}{3}p^3}\,, \qquad x > 0. \tag{6.10.15}$$

Nous allons encore utiliser la méthode de la phase stationnaire pour concentrer les variations pertinentes de l'intégrand dans une région aussi réduite que possible. Cependant, ici, la phase est extrémale, non plus pour des valeurs réelles de la variable d'intégration p, mais pour les valeurs imaginaires $\pm p_0 = \pm is_0 = \pm i\sqrt{x}$. Déformons alors le contour d'intégration (figure **6.24**) dans le plan complexe de la variable $p = r + is$, de façon à passer par le point de stationnarité $p_0 = i\sqrt{x}$. On peut ainsi écrire :

$$\varphi(x) = \frac{1}{\pi}\,\mathcal{R}\mathrm{e}\left[\int_0^{s_0} i\mathrm{d}s\, e^{-ss_0^2+\frac{1}{3}s^3} + \int_0^{\infty}\mathrm{d}r\, e^{i(r+is_0)s_0^2+\frac{i}{3}(r+is_0)^3}\right]. \tag{6.10.16}$$

La première intégrale, imaginaire pure, ne contribue pas. Il reste alors :

$$\begin{aligned}\varphi(x) &= \frac{1}{\pi}\,\mathcal{R}\mathrm{e}\left[\int_0^{\infty}\mathrm{d}r\, e^{i(r+is_0)s_0^2+\frac{i}{3}(r+is_0)^3}\right]\\ &= \frac{1}{\pi}\,\mathcal{R}\mathrm{e}\left[\int_0^{\infty}\mathrm{d}r\, e^{-\frac{2}{3}s_0^3-r^2s_0+\frac{i}{3}r^3}\right].\end{aligned} \tag{6.10.17}$$

Comme prévu, pour $s_0 = \sqrt{x} \gg 1$, la contribution essentielle à l'intégrale provient de la région voisine du point de stationnarité, $r < \mathrm{O}\left(s_0^{-1/2}\right) \ll 1$. On peut

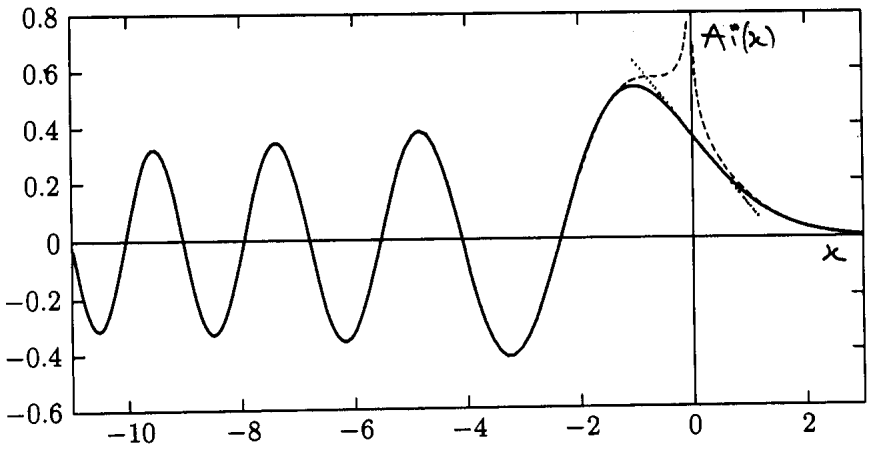


FIG. 6.25 – **La fonction d'Airy**
En trait plein, le graphe de la fonction d'Airy $\mathrm{Ai}(x)$.
En trait interrompu, les graphes de ses comportements asymptotiques (6.10.14) et (6.10.19).
En pointillé, sa tangente à l'origine définie par les valeurs (6.10.20).

donc négliger le terme de phase en r^3. Reste alors l'approximation :

$$\varphi(x) \approx \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}r\, e^{-\frac{2}{3}s_0^3 - r^2 s_0} = \frac{1}{2\pi}\Big(\frac{\pi}{s_0}\Big)^{1/2} e^{-\frac{2}{3}s_0^3}\,. \tag{6.10.18}$$

On obtient finalement :

$$\varphi(x) \underset{x\to+\infty}{\sim} \pi^{-1/2}x^{-1/4}e^{-\frac{2}{3}x^{3/2}}\,, \tag{6.10.19}$$

soit le comportement exponentiellement décroissant prévu, correspondant à une onde évanescente pénétrant avec atténuation rapide dans la région classiquement interdite.

Il est remarquable que les expressions asymptotiques (6.10.14) et (6.10.19) donnent une excellente approximation de la fonction dès que $|x| \geq 1$, comme le montre son graphe (figure **6.25**). En particulier, les positions des zéros et des extrémums de la fonction d'onde peuvent être calculés à partir de l'expression approchée (6.10.14) à mieux de 1%, même pour les zéros et les extrémums les plus proches de l'origine (à l'exception du tout premier maximum). Mais les deux expressions asymptotiques (6.10.14) et (6.10.19) ne valent évidemment pas dans la région autour de l'origine, comme le montre le fait qu'elles divergent toutes deux pour $x \to 0$. En réalité, la fonction d'onde, ainsi d'ailleurs que sa dérivée, est bien définie (et finie) en $x = 0$ et y montre, comme on le voit immédiatement à partir de (6.10.15), un point d'inflexion. Il n'est pas trop difficile de calculer explicitement les valeurs à l'origine de la fonction d'Airy et de toutes ses dérivées (exercice **6.26**). On obtient en particulier :

$$\begin{aligned} \mathrm{Ai}(0) &= \big[3^{2/3}\Gamma(2/3)\big]^{-1} \approx \;\; 0{,}355\ldots \\ \mathrm{Ai}'(0) &= -\big[3^{1/3}\Gamma(1/3)\big]^{-1} \approx -0{,}259\ldots \end{aligned} \tag{6.10.20}$$

Connaissant ainsi la valeur de la fonction et sa dérivée à l'origine, et sachant qu'il s'agit d'un point d'inflexion de son graphe, l'interpolation entre les deux comportements asymptotiques se fait avec une excellente précision.

D L'évolution du quanton

Considérons maintenant, toujours dans un champ de force uniforme, un quanton dans un état non-stationnaire. Supposons connu cet état à un instant initial, et cherchons à expliciter son évolution temporelle. Comme les fonctions d'onde stationnaires sont ici particulièrement simples en réalisation "p", nous commençons par traiter le problème dans l'espace des fonctions d'onde en quantité de mouvement. Soit donc $\widehat{\psi}(p;t=0)$ la fonction d'onde initiale en quantité de mouvement. Suivant la procédure générale (chapitre 3), nous devons la développer sur la base des fonctions d'onde stationnaires,

$$\widehat{\psi}(p;0) = \int \mathrm{d}E\, c(E)\, \widehat{\varphi}_E(p)\,, \tag{6.10.21}$$

de façon à pouvoir obtenir son évolution temporelle suivant la formule générale :

$$\widehat{\psi}(p;t) = \int \mathrm{d}E\, e^{-iEt} c(E)\, \widehat{\varphi}_E(p)\,. \tag{6.10.22}$$

Utilisant l'expression explicite (6.10.10) des fonctions d'onde stationnaires $\widehat{\varphi}_E$, il vient

$$\begin{aligned}\widehat{\psi}(p;t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \mathrm{d}E\, e^{-iEt} c(E)\, e^{-iEp+\frac{i}{3}p^3} \\ &= e^{\frac{i}{3}p^3} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \mathrm{d}E\, e^{-iE(p+t)} c(E) \\ &= e^{\frac{i}{3}p^3} \widehat{c}(p+t)\,. \end{aligned} \tag{6.10.23}$$

Mais la même expression, considérée à l'instant initial $t=0$, fournit la relation

$$\widehat{\psi}(p;0) = e^{\frac{i}{3}p^3} \widehat{c}(p)\,. \tag{6.10.24}$$

D'où la loi remarquablement simple qui régit l'évolution de la fonction d'onde en quantité de mouvement :

$$\widehat{\psi}(p;t) = e^{\frac{i}{3}p^3 - \frac{i}{3}(p+t)^3} \widehat{\psi}(p+t;0)\,. \tag{6.10.25}$$

La densité de probabilité en quantité de mouvement, $\sigma(p;t) := |\widehat{\psi}(p;t)|^2$, obéit quant à elle à la loi d'évolution encore plus simple :

$$\sigma(p;t) = \sigma(p+t;0)\,. \tag{6.10.26}$$

Autrement dit, la répartition en quantité du mouvement est tout simplement translatée uniformément au cours du temps. On retrouve donc, adapté à la description quantique, le même comportement que celui d'une particule classique soumise à une force constante, puisque sa quantité de mouvement obéit à la relation fondamentale de la dynamique, $\mathrm{d}p/\mathrm{d}t = F$, d'où, dans nos unités où $F=-1$, la dépendance temporelle $p(t) = p(0) - t$.

Intéressons-nous maintenant à la fonction d'onde spatiale, qui s'écrit :

$$\begin{aligned}\psi(x;t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int \mathrm{d}p\, e^{ipx}\widehat{\psi}(p;t)\\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int \mathrm{d}p\, e^{ipx} e^{\frac{i}{3}p^3-\frac{i}{3}(p+t)^3}\widehat{\psi}(p+t;0)\\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int \mathrm{d}p\, e^{i(q-t)x}\, e^{\frac{i}{3}(q-t)^3-\frac{i}{3}q^3}\widehat{\psi}(q;0)\\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{-itx-\frac{i}{3}t^3}\int \mathrm{d}p\, e^{i(qx-q^2t+qt^2)}\widehat{\psi}(q;0)\,. \end{aligned} \tag{6.10.27}$$

Supposons que la fonction d'onde en quantité de mouvement initiale $\widehat{\psi}(p;0)$ présente un pic notable pour une valeur p_0. Alors, les valeurs les plus importantes de la fonction d'onde $\psi(x;t)$ seront localisées dans la région où la phase de l'exponentielle dans l'intégrale (6.10.27) est stationnaire pour la valeur p_0 de la variable d'intégration, soit :

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q}(qx-q^2t+qt^2)\Big|_{q=p_0}\\ &= x-2p_0t+t^2\,. \end{aligned} \tag{6.10.28}$$

En rétablissant les grandeurs dimensionnelles m et F, ceci équivaut à dire que la zone de localisation essentielle du quanton (autour du maximum de son paquet d'onde, si l'on veut) se déplace avec un mouvement uniformément accéléré $x = (p_0/m)t + (F/2m)t^2$ — le même précisément que celui d'une particule classique de quantité de mouvement p_0. Observons toutefois que la fonction d'onde en position, contrairement à la fonction d'onde en quantité de mouvement, se déforme au cours de l'évolution, tout comme dans le cas d'un quanton libre d'ailleurs (chapitre 5, section 4E). Les résultats obtenus ici peuvent également être abordés par une procédure purement algébrique (exercice **6.28**).

11 Le puits linéaire

A Les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde

Considérons maintenant la situation physique, très différente de la précédente, où le quanton est soumis à une force constante mais sur une demi-droite seulement, l'autre demi-droite lui étant inaccessible (figure **6.26**). On a donc maintenant un puits de potentiel, que nous appellerons "puits linéaire" ; sa profondeur est infinie, et les seuls états stationnaires du quanton sont des états liés, correspondant à des niveaux d'énergie discrets. Plaçant tout naturellement l'origine des abscisses et des énergies au pied du mur, et gardant la convention précédente pour la direction de la force ($F < 0$), on écrite le potentiel :

$$V(x) = \begin{cases} |F|x\,, & x > 0,\\ \infty\,, & x < 0. \end{cases} \tag{6.11.1}$$

Sur la demi-droite positive, les fonctions d'onde φ_E des états stationnaires du quanton obéissent à l'équation de Schrödinger analysée dans la section précédente,

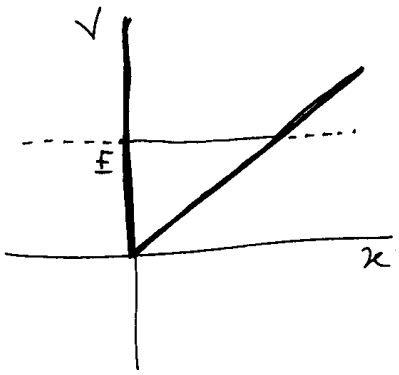


FIG. 6.26 – **Le puits linéaire**
Le potentiel linéaire $V = -Fx$ ($F < 0$) borné par une région impénétrable ($V = \infty$ pour $x < 0$) définit un puits de potentiel. Une particule classique d'énergie E ne peut pénétrer dans les zones en trait interrompu.

cependant que le mur infranchissable à l'origine impose une condition aux limites, à savoir l'annulation de la fonction d'onde. Autrement dit :

$$\varphi_E(x) = \begin{cases} C\ \mathrm{Ai}(x - E)\,, & x > 0, \\ 0\,, & x < 0, \end{cases} \tag{6.11.2}$$

où C est une constante de normalisation à calculer. Les niveaux d'énergie E_n sont donc donnés par la condition $\mathrm{Ai}(-E) = 0$, et s'identifient immédiatement, au signe près, aux zéros x_n de la fonction d'Airy. De plus, ces zéros, nous l'avons dit, peuvent être calculés à une excellente approximation (mieux de 1%) à partir de la formule asymptotique (6.10.14), qui implique :

$$\frac{2}{3}|x_n|^{3/2} - \frac{\pi}{4} \approx (2n+1)\frac{\pi}{2}\,. \tag{6.11.3}$$

En définitive, les niveaux d'énergie d'un quanton dans un puits linéaire sont donnés par l'expression approchée :

$$E_n = |Fx_n| \approx \Big(\frac{3\pi}{2}\Big)^{2/3}\Big(n + \frac{3}{4}\Big)^{2/3}\Big(\frac{\hbar^2 F^2}{2m}\Big)^{1/3}, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{6.11.4}$$

où l'on a jugé bon de rétablir les dimensions. Quant aux fonctions d'onde correspondantes, elles sont non moins simplement données par

$$\varphi_n(x) = \begin{cases} C_n\,\mathrm{Ai}\left(x + |x_n|\right), & x > 0, \\ 0\,, & x < 0. \end{cases} \tag{6.11.5}$$

L'allure graphique de ces fonctions d'onde se lit directement sur la figure **6.25** en décalant le graphe de $\mathrm{Ai}(x)$ jusqu'à ce que l'origine coïncide avec un zéro et en le tronquant à gauche.

Il n'est pas difficile de trouver, de façon analogue, les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde des états stationnaires dans un "puits linéaire symétrique", où le quanton serait soumis à un potentiel $V(x) = |Fx|$ sur toute la droite (exercice **6.29**).

B Le rebond des neutrons

Il a fallu attendre le début du XXIe siécle pour qu'une expérience permette de vérifier les conclusions précédentes. Les quantons utilisés sont des neutrons, soumis à la pesanteur terrestre au-dessus d'un miroir réfléchissant horizontal (pour comprendre la réflexion totale des neutrons, voir *Rudiments*, chapitre 5, section 3D). Ce miroir crée une barrière de potentiel infinie transformant le potentiel gravitationnel $V = mgz$ en un puits linéaire selon l'axe vertical vers le haut, $\hat{\mathbf{z}}$. Comme dans les expériences classiques sur la "chute des graves" (Galilée, etc.), on met à profit le découplage entre le mouvement horizontal, libre, et le mouvement vertical, régi par la force de gravité. Les neutrons sont envoyés en vol balistique au-dessus du miroir avant d'être recueillis dans un détecteur (figure **6.27**). Un absorbeur de neutrons disposé horizontalement au-dessus du miroir à une hauteur a, arrête tous les neutrons qui, lors de leur parcours, dépassent cette hauteur. L'expérience étudie le taux de comptage des neutrons à la sortie du dispositif en fonction de la distance entre le miroir et l'absorbeur. Le nombre de neutrons entrant dans le dispositif est évidemment proportionnel à la hauteur a de ce couloir. Mais une sélection s'opère en outre selon la composante verticale de la vitesse initiale des neutrons qui, si elle est trop élevée, les conduit à rencontrer l'absorbeur, directement si elle est dirigée vers le haut, ou après rebond si elle est dirigée vers le bas. La théorie classique de cet effet conduit à un taux de comptage en $a^{3/2}$ (exercice **6.30**).

D'après la théorie quantique, par contre, le comportement des neutrons selon la verticale est déterminé par les états stationnaires du puits linéaire de gravité. Ces états sont quantifiés, nous venons de le voir, et, pour chacun d'entre eux, la hauteur moyenne du quanton au-dessus du miroir est d'autant plus grande que l'énergie de l'état est plus grande. En gros, pour l'énième état, d'énergie E_n donnée par (6.11.4), la répartition spatiale s'étend jusqu'à une hauteur maximale

$$a_n \approx \Big(\frac{3\pi}{2}\Big)^{2/3}\Big(n+\frac{3}{4}\Big)^{2/3}\Big(\frac{\hbar^2}{2m|F|}\Big)^{1/3}, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{6.11.6}$$

L'absorbeur de neutrons bloquera donc sur leur parcours les neutrons de tous les états liés tels que $a < a_n$, et les empêchera de parvenir jusqu'au détecteur. Le taux de comptage du détecteur mesuré en fonction de la hauteur a de l'absorbeur au-dessus du miroir, devrait ainsi, selon la théorie quantique, être nul tant que $a < a_0$, et, au dessus de ce seuil, connaître un saut à chaque valeur $a = a_n$, correspondant à la possibilité pour les neutrons dans l'état d'énergie E_n d'atteindre le compteur.

Ce qui rend possible l'expérience est l'ordre de grandeur des hauteurs a_n, qui se mesurent en dizaines de microns d'après le tableau **6.4**, valeurs parfaitement accessibles au contrôle expérimental. Encore faut-il que soit remplie une condition supplémentaire. C'est que le transit des neutrons ne durant qu'un temps fini, leur état ne peut, à proprement parler, être stationnaire. Si l'on note Δt la durée moyenne du transit au-dessus du miroir, l'énergie des neutrons ne peut être définie, d'après l'inégalité de Heisenberg temporelle (chapitre 3, section 5C), à mieux que $\Delta E \approx \hbar/\Delta t$ près. Pour que les états puissent être considérés au moins comme approximativement stationnaires, cette dispersion ΔE doit être très inférieure à l'échelle d'énergie caractéristique des niveaux quantifiés. L'ordre de grandeur de ces derniers (voir tableau) se mesurant en picoélectron-volts (10^{-12} eV), on doit avoir $\Delta t > 10^{-3}$ s. Des raisons techniques fixent la longueur

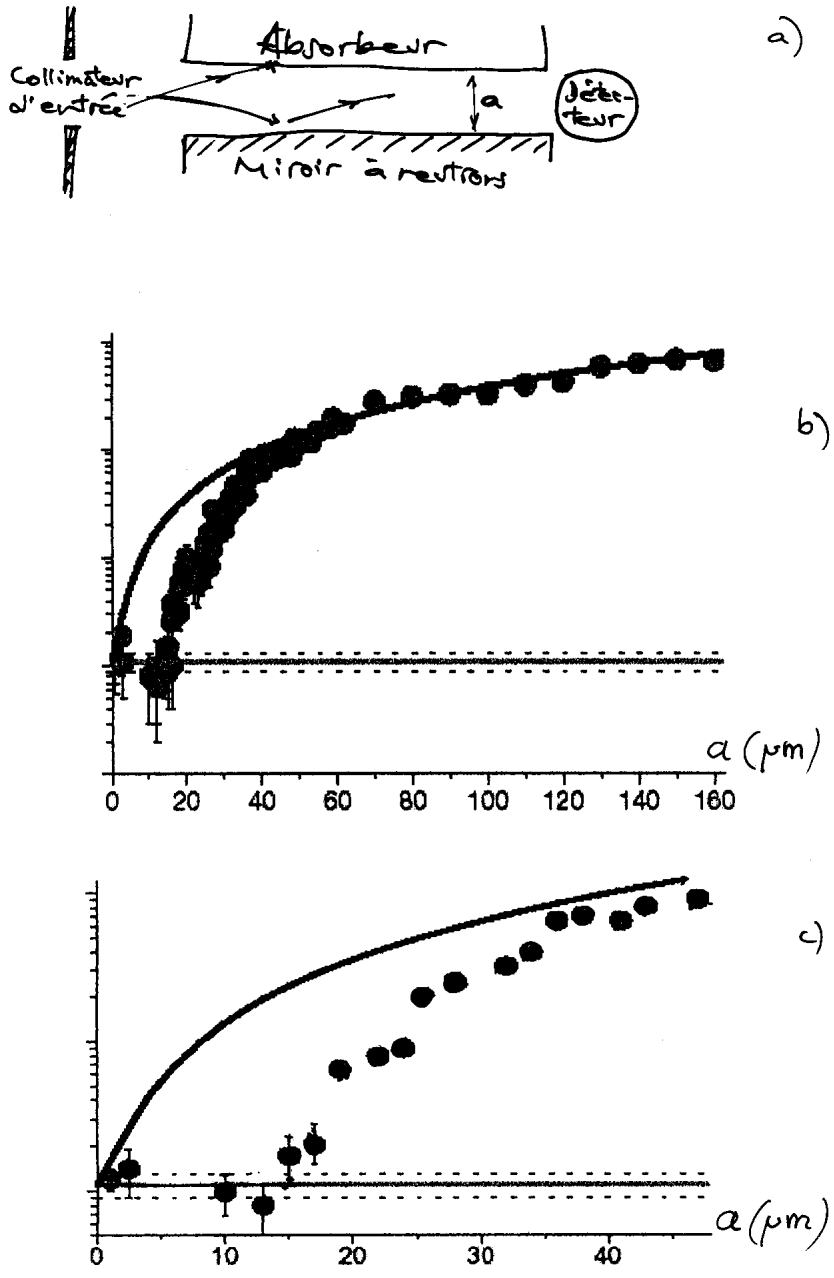


FIG. 6.27 – **Le rebond des neutrons**
a) Le dispositif expérimental.
b) Résultats : taux de comptage (en unité arbitraire). La courbe indique le résultat prédit par la théorie classique.
c) Résultats pour les faibles valeurs de la hauteur du couloir.
[D'après V.V. Nesvizhevsky & al., "Quantum states of neutrons in the Earth's gravitational field", *Nature* **415** (15 January 2002), 297]

maximale des miroirs à neutrons utilisables à environ 10 cm, ce qui implique une vitesse horizontale moyenne des neutrons de $100\,\mathrm{m\,s^{-1}}$ *au maximum*. La dispersion, même légère, des directions des neutrons (autour de l'horizontale), suffit alors à assurer un spectre de composantes verticales pour la vitesse dépassant aisément les $10^{-2}\,\mathrm{m\,s^{-1}}$ caractéristiques (voir toujours le tableau **6.4**), ce qui est nécessaire pour que l'absorbeur joue efficacement son rôle de sélection. Par ailleurs, le miroir ne remplit sa fonction qu'en incidence rasante (réflexion totale, voir *Rudiments*, chapitre 5, section 3D), pour des directions faisant avec l'horizontale des angles de 5×10^{-3} radians au plus, d'où la nécessité d'une vitesse horizontale de quelques $\mathrm{m\,s^{-1}}$ *au minimum*. De fait, cette expérience a été menée à l'Institut Laue-Langevin (Grenoble) avec des neutrons d'une vitesse d'environ $10\,\mathrm{m\,s^{-1}}$, échelle parfaitement accessible aux sources de "neutrons ultra-froides".

Les résultats de l'expérience (figure **6.27**), en plein accord avec la théorie quantique (exercice **6.30**), ont constitué une première mise en évidence de la quantification des états stationnaires dans un puits linéaire de pesanteur.

IV. POTENTIELS PARTENAIRES ET APPARENTÉS

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés à des problèmes où l'on étudiait, pour un quanton dans un potentiel donné, soit ses niveaux d'énergie discrets, soit ses amplitudes de diffusion (transmission et réflexion). Il est légitime de se demander dans quelle mesure ces propriétés d'intérêt physique direct caractérisent le potentiel dont elles découlent. Nous allons nous intéresser à cette question dans le cadre de l'idée de "supersymétrie" — terme que nous expliquerons plus loin. Tout en étant très générale, cette dernière partie du chapitre éclaire nombre des particularités des potentiels simples traités dans les parties précédentes. Il est assez amusant de remarquer que ces développements, pour simples qu'ils soient, sont relativement récents, et résultent paradoxalement de l'adaptation subséquente au niveau de la théorie quantique élémentaire d'avancées plus sophistiquées en physique des particules, que nous esquisserons brièvement à la fin de cette partie.

12 Le superpotentiel

A De Schrödinger à Riccati

Nous nous en tenons toujours au cas d'un quanton unidimensionnel dans un potentiel $V(x)$, et supposons qu'il possède des états liés d'énergies E_n ($n = 0, 1, \dots$) de fonctions d'onde respectives $\varphi_n(x)$. Il est commode pour la suite de fixer l'origine des énergies de façon que $E_0 = 0$. L'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde φ_0 de l'état fondamental s'écrit alors :

$$-\varphi_0'' + V\varphi_0 = 0\,, \tag{6.12.1}$$

où nous avons choisi un système d'unités particulièrement adapté tel que $2m = 1$. On peut donc exprimer le potentiel en termes de la fonction d'onde du fondamental

$$V = \frac{\varphi_0''}{\varphi_0} \tag{6.12.2}$$

(rappelons que la fonction d'onde φ_0 ne s'annule pas). Introduisons alors la fonction

$$W := -\frac{\varphi_0'}{\varphi_0} = -(\ln \varphi_0)' \tag{6.12.3}$$

qui va jouer un rôle-clé, et qui, pour des raisons que l'on discutera plus loin, est usuellement appelée "superpotentiel". Puisque l'on a $\varphi_0'' = (W'\varphi_0)' = -W'\varphi_0 - W\varphi_0' = (-W' + W^2)\varphi_0$, l'équation de Schrödinger (6.12.1) permet alors d'écrire

$$V = W^2 - W' \,. \tag{6.12.4}$$

Le superpotentiel W est donc déterminé en termes du potentiel V par une équation de Riccati, puisque tel est le nom donné à une équation différentielle du premier ordre, linéaire par rapport à la dérivée de la fonction inconnue et quadratique par rapport à la fonction. La résolution de l'équation de Schrödinger (6.12.1) peut ainsi être remplacée par la résolution de l'équation de Riccati (6.12.4) suivie de la résolution de l'équation différentielle banale (6.12.3) qui, une fois W connu, ne demande qu'une quadrature élémentaire :

$$\varphi_0(x) = C\, e^{-\int^x \mathrm{d}\xi\, W(\xi)} \,. \tag{6.12.5}$$

Nous nous intéresserons moins désormais à cette relation entre le superpotentiel W et la fonction d'onde φ_0, qu'à la relation entre le superpotentiel W et le potentiel V. On peut auparavant mettre à profit l'expression (6.12.3) pour se faire une idée qualitative du comportement de la fonction W. Pour un puits de potentiel typique (voir figure **6.28**), la fonction d'onde φ_0 montre un maximum où s'annule φ_0', et donc le superpotentiel W. Si le potentiel décroît assez vite à l'infini, la fonction d'onde a un comportement exponentiel : $\varphi_0(x \to \pm\infty) \propto e^{-\kappa|x|}$, de sorte que $W(x \to \pm\infty) = \pm\kappa$.

B La factorisation du hamiltonien

Le superpotentiel W, c'est son grand intérêt, permet de définir deux opérateurs qui, généralisant les opérateurs de création et d'annihilation de l'oscillateur harmonique (6.1.8) et (6.1.9), conduisent à une factorisation du hamiltonien pour le potentiel général V :

$$H = P^2 + V \,. \tag{6.12.6}$$

Posons :

$$A = W(X) + iP \,. \tag{6.12.7}$$

Son adjoint est donc

$$A^\dagger = W(X) - iP \,. \tag{6.12.8}$$

On voit immédiatement que le hamiltonien (6.12.6) s'écrit

$$H = A^\dagger A \,, \tag{6.12.9}$$

et que la fonction d'onde du fondamental obéit à

$$A\varphi_0 = 0 \,, \tag{6.12.10}$$

simple réécriture de (6.12.3). Ces expressions sont tout à fait similaires à celles obtenues dans le cas de l'oscillateur harmonique. Cependant, le commutateur des deux opérateurs s'écrit

$$\big[A, A^\dagger\big] = 2W' \,, \tag{6.12.11}$$

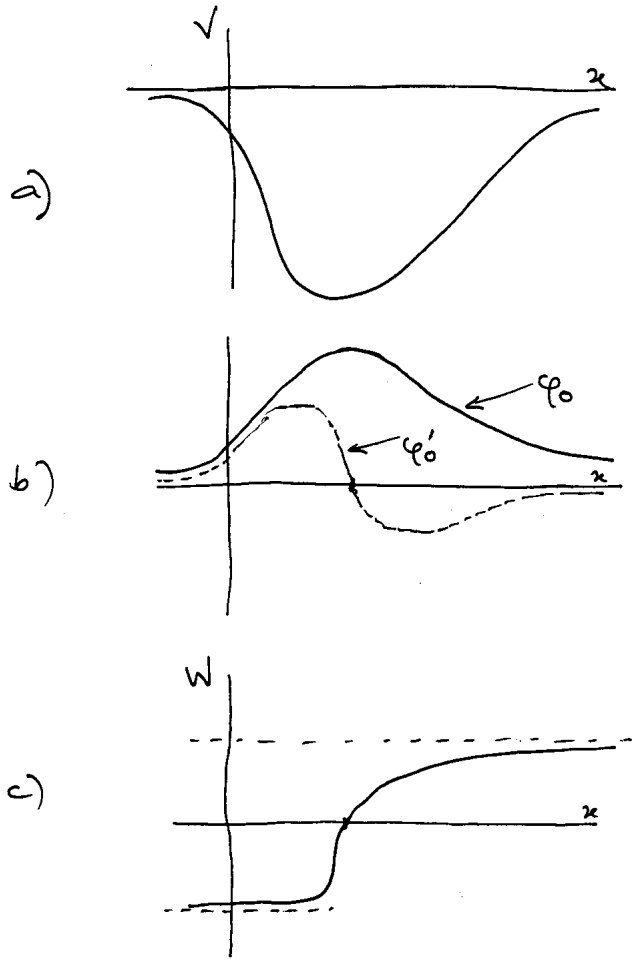


FIG. 6.28 – **Le superpotentiel**
Dans le puits de potentiel (a), la fonction d'onde φ_0 et sa dérivée φ_0' ont l'allure (b), d'où celle du superpotentiel $W = \varphi_0'/\varphi_0$ (c).

et n'est donc pas un multiple de l'identité. En conséquence, l'opérateur $AA^\dagger$ ne diffère pas de l'opérateur $A^\dagger A$ par une simple constante et ne se ramène pas au hamiltonien initial H.

13 Hamiltoniens partenaires

Mettons alors à profit cette circonstance pour définir un autre hamiltonien

$$^*H := AA^\dagger \tag{6.13.1}$$

qui s'explicite, d'après (6.12.7) et (6.12.8), en

$$^*H = P^2 + {}^*V\,, \tag{6.13.2}$$

où le nouveau potentiel est donné par

$$^*V = W^2 + W'\,, \tag{6.13.3}$$

que l'on comparera à (6.12.4). Les deux potentiels V et $^*V$ sont dits partenaires. Attention : ce "partenariat" n'est pas symétrique ; si V, par l'intermédiaire de W, détermine $^*V$ sans ambiguïté, la réciproque n'est pas vraie et l'on ne peut remonter aussi simplement de $^*V$ à V (en tout état de cause, $V \neq {}^{**}V$). Les hamiltoniens H et $^*H$ montrent des propriétés physiques fort proches comme nous allons le voir — même si les potentiels V et $^*V$ sont en règle générale des fonctions bien différentes. De fait, les niveaux d'énergie des états liés de $^*H$ comme les coefficients de transmission et de réflexion de ses états de diffusion s'obtiennent très facilement à partir de ceux de H. Soit en toute généralité un état propre φ de H, d'énergie E :

$$H\varphi = E\varphi\,. \tag{6.13.4}$$

En appliquant l'opérateur A aux deux membres de cette équation, il vient $AH\varphi = EA\varphi$; mais, compte-tenu de (6.12.9), $AH = AA^\dagger A = {}^*HA$, ce qui permet d'écrire

$$^*H(A\varphi) = E(A\varphi)\,. \tag{6.13.5}$$

La fonction $A\varphi$ est donc fonction propre du hamiltonien $^*H$ pour lequel elle a la même valeur propre E que la fonction propre φ pour le hamiltonien H — à condition, bien sûr que cette fonction $A\varphi$ existe, ce qui n'est pas garanti comme nous allons le voir.

A États liés

Intéressons-nous plus spécifiquement aux états liés de H, d'énergies propres E_n ($n = 0, 1, \dots$). Soit φ_n les fonctions d'onde normalisées. On remarque tout de suite que, d'après (6.12.10), l'application de A à l'état fondamental φ_0 de H ne fournit *pas* un état propre de $^*H$. Le spectre discret de H est donc le même que celui de $^*H$, à l'exception de l'énergie E_0 de l'état fondamental de H, qui n'est pas énergie propre de $^*H$. Le niveau fondamental de $^*H$ est E_1, et ses niveaux successifs sont identiques à ceux de H, avec un numéro d'ordre décalé d'une unité :

$$^*E_n = E_{n+1}\,, \qquad n = 0, 1, \dots \tag{6.13.6}$$

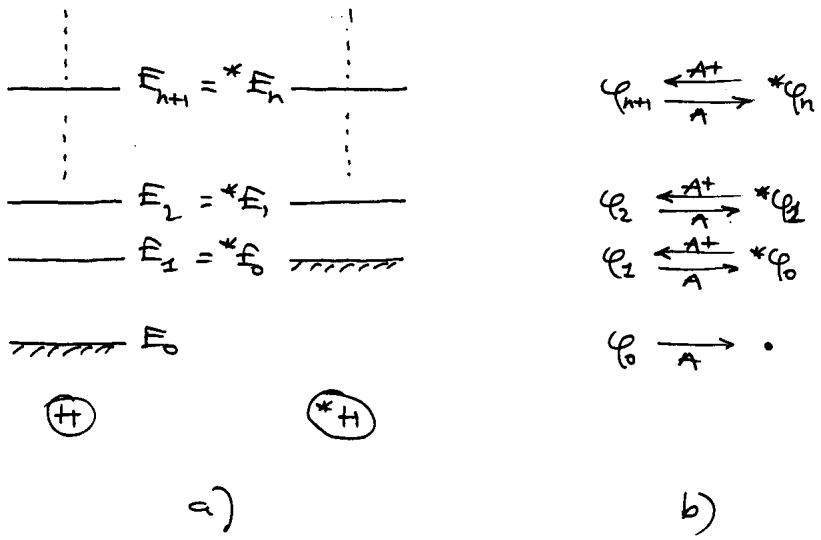


FIG. 6.29 – **Hamiltoniens partenaires**
a) Les niveaux d'énergie du hamiltonien H, à l'exception du fondamental, sont aussi les niveaux d'énergie de son partenaire ${}^*H$.
b) Leurs états propres se correspondent sous l'action des opérateurs A et $A^\dagger$.

Les fonctions d'onde correspondantes s'obtiennent en normalisant les fonctions $A\varphi_n$:

$$\begin{aligned} \|A\varphi_n\|^2 &= (A\varphi_n, \varphi_n) \\ &= \langle\varphi_n|A^\dagger A|\varphi_n\rangle = \langle\varphi_n|H|\varphi_n\rangle \\ &= E_n \,, \end{aligned} \tag{6.13.7}$$

de sorte que l'on peut écrire

$${}^*\varphi_n = (E_{n+1})^{-\frac{1}{2}} A\varphi_{n+1} \,, \qquad n = 0, 1, \ldots, \tag{6.13.8}$$

relation qui s'inverse aisément :

$$\varphi_{n+1} = ({}^*E_{n+1})^{-\frac{1}{2}} A^\dagger {}^*\varphi_n \,, \qquad n = 0, 1, \ldots \tag{6.13.9}$$

Ainsi, les états liés des deux hamiltoniens partenaires se correspondent-ils étroitement : mêmes états liés, à l'exception de l'état fondamental de H, et fonctions d'onde reliées par les opérateurs A et $A^\dagger$. La figure **6.29** schématise la situation.

B États de diffusion

Considérons maintenant un potentiel V qui tend vers des valeurs constantes à l'infini, que nous supposerons égales par souci de simplicité :

$$V(x \to \pm\infty) = V_\infty \,, \tag{6.13.10}$$

de sorte que le hamiltonien admet un spectre continu, $E > V_\infty$; notons que $V_\infty \geq 0$ d'après notre choix de l'origine des énergies. D'après (6.12.3) et (6.12.4)

cela implique que $W'(x \to \pm\infty) = 0$, et que le superpotentiel W tend aussi vers des valeurs constantes :

$$W(x \to \pm\infty) = \pm W_\infty \,, \qquad \text{avec } W_\infty := \sqrt{V_\infty}. \tag{6.13.11}$$

Un état propre de H d'énergie E prend alors les formes asymptotiques (voir chapitre 5, section 5 :

$$\begin{aligned} &\varphi(x \to -\infty) = e^{ipx} + \mathfrak{r}\, e^{-ipx} \,, \\ &\varphi(x \to +\infty) = \mathfrak{t}\, e^{ipx} \,, \end{aligned} \qquad \text{où } p := (E - V_\infty)^{1/2}. \tag{6.13.12}$$

Suivant les considérations générales développées plus haut, l'application de l'opérateur A à la fonction propre φ de H fournit une fonction propre ${}^*\varphi$ de ${}^*H$, avec la même énergie propre E, et dont les formes asymptotiques sont données par :

$$\begin{aligned} {}^*\varphi(x \to -\infty) &= e^{ipx} + {}^*\mathfrak{r}\, e^{-ipx} \,, \\ {}^*\varphi(x \to +\infty) &= {}^*\mathfrak{t}\, e^{ipx} \,. \end{aligned} \tag{6.13.13}$$

Utilisons la forme explicite de A en réalisation "x", soit, d'après (6.12.7),

$$A = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} + W(x) \,, \tag{6.13.14}$$

et faisons agir cet opérateur sur les formes asymptotiques (6.13.12). Il vient :

$$\begin{aligned} A\varphi(x \to -\infty) &= (ip - W_\infty)e^{ipx} + (-ip - W_\infty)\mathfrak{r}\, e^{-ipx} \,, \\ A\varphi(x \to +\infty) &= (ip + W_\infty)\mathfrak{t}\, e^{ipx} \,, \end{aligned} \tag{6.13.15}$$

expressions qui doivent s'identifier avec celles de (6.13.13), *à un facteur constant près*. D'où les relations entre les amplitudes de transmission et de réflexion des hamiltoniens partenaires :

$${}^*\mathfrak{r} = -\frac{ip + W_\infty}{ip - W_\infty}\,\mathfrak{r} \qquad \text{et} \qquad {}^*\mathfrak{t} = \frac{ip + W_\infty}{ip - W_\infty}\mathfrak{t} \,, \tag{6.13.16}$$

montrant que les amplitudes ne diffèrent que par des facteurs de phase, d'ailleurs opposés. Il s'ensuit immédiatement que les coefficients de réflexion et de transmission sont identiques :

$${}^*T = T \qquad \text{et} \qquad {}^*R = R \,, \tag{6.13.17}$$

ce qui est un résultat assez remarquable, compte-tenu, encore une fois, que les potentiels partenaires peuvent être très différents.

On trouvera dans l'exercice **6.33** une application intéressante de ces considérations, et dans l'exercice **6.34** une généralisation au cas d'un potentiel dont les limites à gauche et à droite sont différentes.

C Exemples

Donnons trois exemples simples de supersymétrie, en cherchant les potentiels partenaires de potentiels bien connus.

Le puits plat infini

(Voir *Rudiments*, chapitre 6,section 2.) Pour dédimensionner le problème, nous choisissons, outre la valeur de la masse telle que $2m = 1$, la largeur du puits $a = \pi$; il faut en outre imposer la condition $E_0 = 0$, ce qui amène à définir le potentiel par

$$V(x) = \begin{cases} \infty\,, & x \leq 0 \text{ ou } \pi \leq x, \\ -1\,, & 0 < x < \pi. \end{cases} \tag{6.13.18}$$

Ses niveaux d'énergie et fonctions d'onde sont alors :

$$\begin{aligned} E_n &= n(n+2)\,, \qquad n = 0, 1, \dots \\ \varphi_n(x) &= \sqrt{2}\,\sin(n+1)x\,. \end{aligned} \tag{6.13.19}$$

On en tire le superpotentiel :

$$W = -\frac{\varphi_0'}{\varphi_0} = -\cot x\,, \qquad 0 < x < \pi \tag{6.13.20}$$

(l'allure de son graphe diffère de la figure **6.28** en raison du comportement singulier du potentiel pour le puits infini.) Et d'après (6.13.3) le potentiel partenaire est alors

$$\begin{aligned} {}^*V &= \cot^2 x + (-\cot x)' \\ &= 1 + 2\,\cot^2 x = \frac{2}{\sin^2 x} - 1\,. \end{aligned} \tag{6.13.21}$$

Ce potentiel peut se traiter directement — il est d'ailleurs étroitement relié à celui étudié dans l'exercice **5.15**, où il suffirait de remplacer les fonctions hyperboliques par des fonctions trigonométriques. Mais son partenariat avec le potentiel du puits plat infini fournit immédiatement les résultats cherchés :

$$\begin{aligned} {}^*E_n &= (n+1)(n+3)\,, \qquad n = 0, 1, \dots \\ {}^*\varphi_n(x) &= \sqrt{\frac{2}{(n+1)(n+3)}}\,\big[(n+2)\cos(n+2)x - \cot x\,\sin(n+2)x\big]\,. \end{aligned} \tag{6.13.22}$$

Le puits delta

L'exemple le plus simple qui puisse illustrer la relation entre les états de diffusion de hamiltoniens partenaires est celui d'un potentiel ponctuel attractif (puits delta), qui admet un état lié — et un seul (voir ce chapitre 6, partie II). Avec des unités adéquates et une origine des énergies choisie de façon à assurer la condition $E_0 = 0$, le potentiel s'écrit :

$$V(x) = -2\,\delta(x) + 1\,. \tag{6.13.23}$$

La fonction d'onde de l'état fondamental est alors

$$\varphi_0(x) = e^{-|x|}\,, \tag{6.13.24}$$

d'où le superpotentiel, calculé à l'aide de (6.12.3) :

$$W(x) = \text{signe}(x)\,, \tag{6.13.25}$$

dont le graphe, remarquons-le, a bien l'allure donnée par la figure **6.28** (dans un cas limite, bien sûr). Puisque

$$W'(x) = 2\,\delta(x) + 1\,, \tag{6.13.26}$$

c'est-à-dire le pic delta, symétrique du puits (au décalage près du zéro d'énergie) ! On sait donc immédiatement, d'après la théorie générale des potentiels partenaires, que ce potentiel n'a pas d'états liés (un de moins que le puits delta) et que ses coefficients de transmission et de réflexion sont les mêmes que ceux du puits delta, suivant les résultats déjà obtenus (ce chapitre 6, partie II), mais qui prennent sens ici dans une théorie plus générale.

L'oscillateur harmonique

Écrivons le hamiltonien de l'oscillateur harmonique sous la forme dédimensionnée

$$H = P^2 + \tfrac{1}{4}X^2 - \tfrac{1}{2}\,, \tag{6.13.27}$$

qui correspond, avec les notations de la partie I de ce chapitre 6, au choix $2m = 1$, $\omega = 1$, et où l'on a calé l'origine des énergies sur le niveau fondamental

$$E_0 = 0\,. \tag{6.13.28}$$

La fonction d'onde de l'état fondamental est

$$\varphi_0(x) = (2\pi)^{-\frac{1}{4}}\, e^{-\frac{1}{4}x^2}\,, \tag{6.13.29}$$

et le superpotentiel vaut donc

$$W(x) = \tfrac{1}{2}x\,. \tag{6.13.30}$$

On vérifie bien que le potentiel est donné par $V(x) = W^2(x) - W'(x) = \frac{1}{4}x^2 - \frac{1}{2}$. Le potentiel partenaire est alors ${}^*V(x) = W^2(x) + W'(x) = \frac{1}{4}x^2 + \frac{1}{2}$, soit encore

$${}^*V(x) = V(x) + 1\,. \tag{6.13.31}$$

Les hamiltoniens partenaires sont identiques, à une constante addittive près,

$${}^*H = H + 1\,, \tag{6.13.32}$$

et leurs niveaux d'énergie montrent le même décalage :

$${}^*E_n = E_n + 1\,. \tag{6.13.33}$$

La relation générale (6.13.6) entre les niveaux d'énergie de deux hamiltoniens partenaires montre que $E_{n+1} = E_n + 1$, d'où (en tenant compte de (6.13.28)), l'expression attendue :

$$E_n = n\,, \qquad n = 0, 1, \ldots \tag{6.13.34}$$

L'équidistance des niveaux de l'oscillateur harmonique apparaît donc comme une conséquence de l'auto-partenariat de son hamiltonien. N'en concluons pas trop vite que cette équidistance est une propriété caractéristique : comme nous le verrons dans la section suivante, on peut trouver toute une classe infinie de potentiels ayant le même spectre.

D Généralisations

Les considérations développées jusqu'ici sont susceptibles de généralisations évidentes dans plusieurs directions.

Tout d'abord, si le hamiltonien ${}^*H$ partenaire possède lui-même au moins un état lié (on vient de voir que ce n'est pas nécessairement le cas), il peut être soumis au même traitement et permettre de définir un partenaire de deuxième ordre, ${}^{**}H$. L'opération peut au demeurant être itérée autant de fois que le hamiltonien de départ a d'états liés, fournissent toute une hiérarchie de hamiltoniens partenaires ayant chacun le même spectre que le précédent à l'exception du premier niveau (voir l'exercice **6.32** pour un exemple).

On peut également généraliser la construction de potentiels partenaires à des problèmes tridimensionnels, en particulier pour des potentiels à symétrie sphérique, qui, en fait, se ramènent à des problèmes radiaux unidimensionnels.

14 Hamiltoniens isospectraux

A Potentiels apparentés

Deux hamiltoniens partenaires ont *presque* les mêmes propriétés : ils ont le même spectre d'états liés — *sauf* le fondamental du premier. La question est donc toute naturelle de savoir si l'on peut trouver des hamiltoniens correspondants à des potentiels différents qui aient exactement le même spectre d'états liés — on les dira isospectraux ; on les dira aussi "apparentés" dans la mesure où ils appartiennent à une même famille.

De telles familles existent effectivement, et sont même fort étendues, comme nous allons le voir. Une approche simple, qui n'est pas, et de loin, la plus générale, consiste à se demander si peuvent exister deux potentiels V et $\widetilde{V}$ — avec les superpotentiels W et $\widetilde{W}$ — ayant le même potentiel partenaire ${}^*V = W^2 + W' = \widetilde{W}^2 + \widetilde{W}'$. Supposant connu le potentiel V donc le superpotentiel W, il s'agit de résoudre l'équation de Riccati :

$$\widetilde{W}^2 + \widetilde{W}' = W^2 + W' \,, \tag{6.14.1}$$

pour le superpotentiel $\widetilde{W}$. Si elle admet une (ou plusieurs) solution(s) $\widetilde{W} \neq W$, le potentiel $\widetilde{V} = \widetilde{W}^2 - \widetilde{W}' \neq V$ fournira un nouvel hamiltonien $\widetilde{H}$ isospectral à H.

On sait que la solution la plus générale de l'équation de Riccati s'obtient sans peine dès que l'on connaît une solution particulière, ce qui est bien le cas ici, avec la solution triviale $\widetilde{W} = W$ de (6.14.1). Posant

$$\widetilde{W} = W + \omega \,, \tag{6.14.2}$$

l'équation (6.14.1) donne l'équation différentielle

$$2V\omega + \omega^2 + \omega' = 0 \,, \tag{6.14.3}$$

soit, compte-tenu de (6.12.3) :

$$-2\varphi_0'\omega + \varphi_0(\omega^2 + \omega') = 0 \,. \tag{6.14.4}$$

Cette équation s'écrit encore

$$\left(\frac{\omega}{\varphi_0^2}\right)' + \varphi_0^2 \left(\frac{\omega}{\varphi_0^2}\right)^2 = 0\,, \tag{6.14.5}$$

et peut s'intégrer directement :

$$\left(\frac{\omega}{\varphi_0^2}\right)^{-1} = \int \varphi_0^2\,. \tag{6.14.6}$$

Plus explicitement, on obtient une famille à un paramètre de solutions :

$$\omega(x;\lambda) = \varphi_0^2(x)\left[\lambda + \int_{-\infty}^{x} \mathrm{d}\xi\, \varphi_0^2(\xi)\right]^{-1}\,, \tag{6.14.7}$$

où λ est une constante d'intégration. Il est commode de définir

$$N(x) = \int_{-\infty}^{x} \mathrm{d}\xi\, \varphi_0^2(\xi)\,, \tag{6.14.8}$$

que l'on pourrait appeler la "norme incomplète" de la fonction d'onde φ_0. En supposant désormais φ_0 normée à l'unité, on a

$$0 < N(x) \leq 1\,. \tag{6.14.9}$$

En terme de cette fonction, on a finalement

$$\omega(x;\lambda) = \frac{\varphi_0^2(x)}{\lambda + N(x)} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \ln\big[\lambda + N(x)\big]\,, \tag{6.14.10}$$

d'où la famille à un paramètre de superpotentiels

$$\widetilde{W}(x;\lambda) = W(x) + \omega(x;\lambda)\,. \tag{6.14.11}$$

On obtient ainsi une famille à un paramètre de potentiels apparentés à V, soit $\widetilde{V} = \widetilde{X}^2 - \widetilde{W}'$, ou enfin, en utilisant (6.12.4) et (6.14.3),

$$\widetilde{V}(x;\lambda) = V(x) - 2\omega'(x;\lambda)\,. \tag{6.14.12}$$

Il est aisé de voir, en appliquant les relations (6.12.5), (6.14.10) et (6.14.11), que la fonction d'onde $\widetilde{\varphi}_0(x;\lambda)$ de l'état fondamental du hamiltonien $\widetilde{H} = P^2 + \widetilde{V}$ isospectral à H, s'écrit, après normalisation :

$$\widetilde{\varphi}_0(x;\lambda) = \varphi_0(x)\frac{\sqrt{\lambda(\lambda+1)}}{\lambda + N(x)}\,. \tag{6.14.13}$$

Cette fonction d'onde correspond bien sûr à un niveau d'énergie E_0 égale à celle du fondamental de H. Il faut enfin noter que pour que les différentes expressions précédentes, notamment (6.14.10) et (6.14.13), soient bien définies, la fonction $\big[\lambda + N(x)\big]$ ne doit pas s'annuler. En vertu de l'inégalité (6.14.9), le domaine des valeurs admissibles du paramètre λ exclut l'intervalle $-1 < \lambda < 0$, et consiste en les deux domaines séparés $\lambda < -1$ et $0 < \lambda$; le potentiel initial correspond aux valeurs extrêmes $\lambda = \pm\infty$. On peut remarquer que si le potentiel initial

V est symétrique, les potentiels apparentés correspondant à ces deux domaines sont liés par la relation $\widetilde{V}(x;\lambda) = \widetilde{V}(-x;-1-\lambda)$ (exercice **6.35**).

Le résultat établi dans cette section est loin d'être le plus général. Pour un hamiltonien H admettant deux états liés, on pourrait ainsi obtenir d'abord le partenaire du deuxième ordre ${}^{**}H$, lui appliquer ensuite la méthode précédente pour obtenir une famille à un paramètre de hamiltoniens ${}^{*}\widetilde{H}$ isospectraux à ${}^{*}H$, puis réappliquer la méthode pour obtenir une famille, à deux paramètres cette fois, de hamiltoniens $\widetilde{\widetilde{H}}$ isospectraux à H. de façon générale, à partir d'un hamiltonien ayant N états liés, on peut construire une famille à N paramètres de hamiltoniens isospectraux.

Indiquons enfin que les hamiltoniens isospectraux obtenus par ces méthodes ont bien entendu non seulement les mêmes niveaux d'énergie, mais également les mêmes coefficients de réflexion et de transmission.

B Exemple : l'oscillateur harmonique

Il est instructif d'appliquer la méthode simple (monoparamétrique) au cas du potentiel harmonique et de voir émerger la large famille isospectrale de potentiels fort différents qui lui correspondent. Le cas est d'autant plus intéressant que l'on aurait tendance à croire naïvement que l'équidistance des niveaux d'énergie est une spécificité du potentiel quadratique. Nous allons voir que tel n'est pas le cas. Choisissant des conventions légèrement différentes de celles utilisées plus haut, nous considérons le hamiltonien

$$H = P^2 + X^2 \,. \tag{6.14.14}$$

La fonction d'onde de son état fondamental est

$$\varphi_0(x) = \pi^{-\frac{1}{4}}\, e^{-\frac{1}{2}x^2} \,, \tag{6.14.15}$$

d'où, d'après (6.14.7) :

$$\omega(x;\lambda) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\, \frac{e^{-x^2}}{2\lambda + 1 + \operatorname{erf}(x)} \,, \tag{6.14.16}$$

avec la définition standard $\operatorname{erf}(x) := 2\pi^{-\frac{1}{2}} \int_0^x \mathrm{d}t\, e^{-t^2}$. L'expression (6.14.12) fournit alors la famille de potentiels isospectraux :

$$\widetilde{V}(x;\lambda) = x^2 + \frac{8}{\sqrt{\pi}}\, \frac{x e^{-x^2}}{2\lambda + 1 + \operatorname{erf}(x)} + \frac{8}{\pi}\, \frac{e^{-2x^2}}{\big[2\lambda + 1 + \operatorname{erf}(x)\big]^2} \,. \tag{6.14.17}$$

Quant aux fonctions d'onde (pour l'état fondamental), elles s'écrivent

$$\widetilde{\varphi}_0(x;\lambda) = 2\pi^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}x^2}\, \frac{\sqrt{\lambda(\lambda+1)}}{2\lambda + 1 + \operatorname{erf}(x)} \,. \tag{6.14.18}$$

La figure **6.30** exhibe quelques uns des graphes montrant ces potentiels et la figure **6.31** les fonctions d'onde correspondantes. L'exercice **6.37** propose le même genre de calculs pour d'autres cas simples.

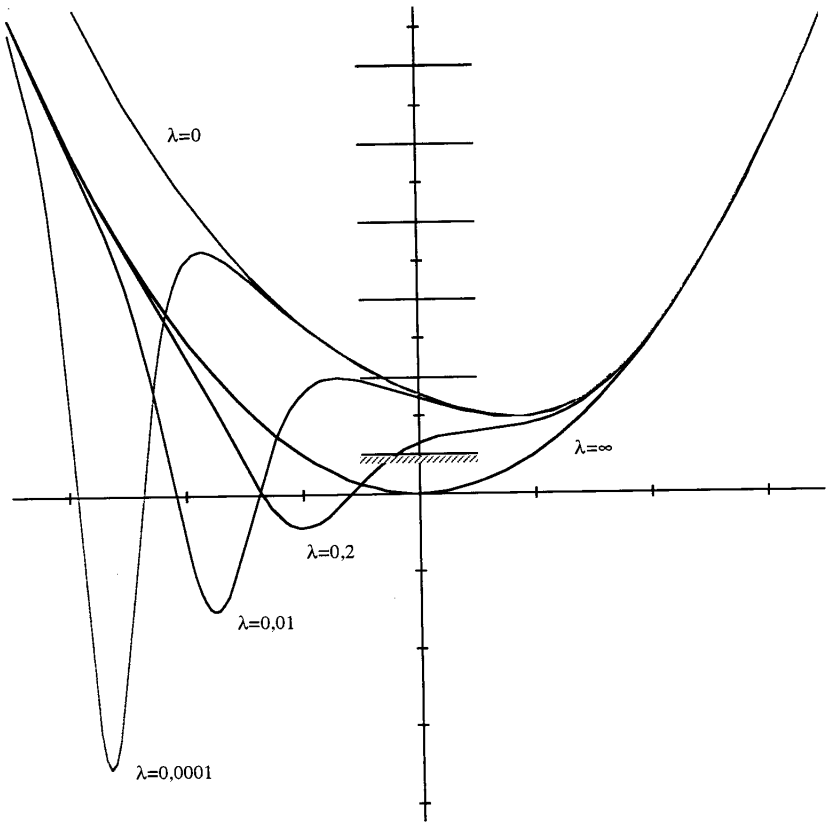


FIG. 6.30 – **Les potentiels apparentés de l'oscillateur harmonique**
Quelques exemples de potentiels isospectraux. Tous ces potentiels ont les mêmes niveaux d'énergie que l'oscillateur harmonique !

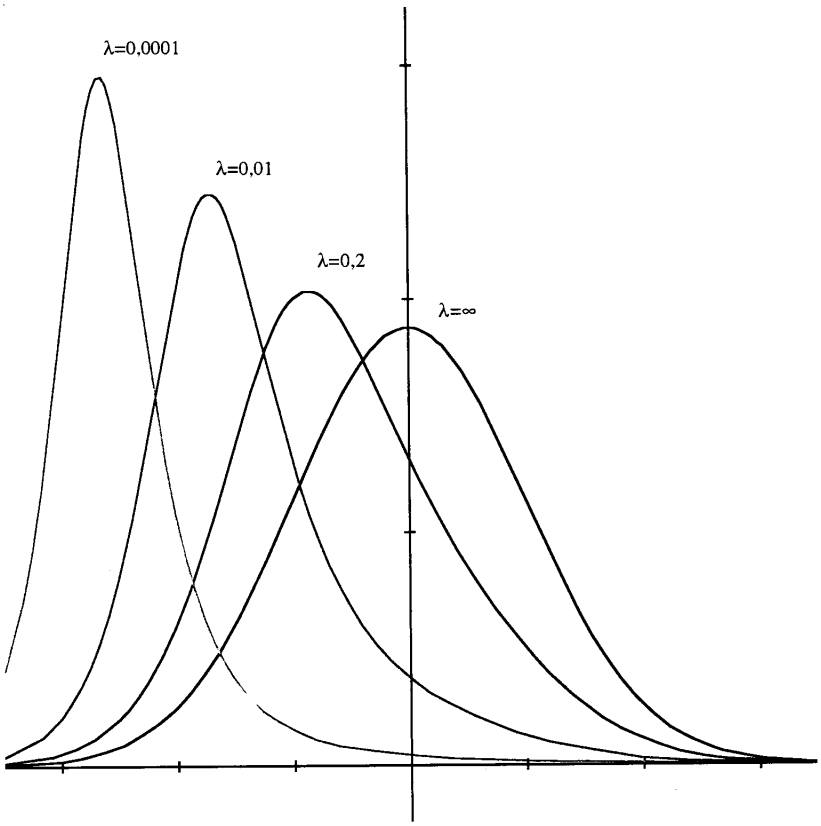


FIG. 6.31 – **Les fonctions d'onde des potentiels apparentés de l'oscillateur harmonique**
Ces graphes sont ceux des fonctions d'onde de l'état fondamental pour les potentiels apparentés de la figure **6.30**.

15 La supersymétrie

On peut décrire le partenariat entre deux hamiltoniens H et ${}^*H$ dans un cadre abstrait et général qui va éclairer la raison profonde de l'identité de leurs spectres. Distinguons désormais les espaces de Hilbert $\mathcal{H}$ et ${}^*\mathcal{H}$ dans lesquels agissent respectivement les hamiltoniens partenaires H et ${}^*H$. Notons $\widehat{\mathcal{H}} := \mathcal{H} \oplus {}^*\mathcal{H}$ leur somme directe, que l'on peut aussi bien, en vertu de l'identité des espaces $\mathcal{H}$ et ${}^*\mathcal{H}$, considérer comme le produit tensoriel de l'espace $\mathcal{H}$ par un espace de Hilbert h_2 de dimension 2, soit $\mathcal{H} \otimes h_2$. Considérons, dans cet espace de Hilbert dédoublé, le hamiltonien somme des deux hamiltoniens partenaires, soit $\widehat{H} := H \oplus {}^*H$, qui peut, comme tout opérateur agissant dans $\widehat{\mathcal{H}}$, s'écrire sous la forme matricielle

$$\widehat{H} = \begin{pmatrix} H & 0 \\ 0 & {}^*H \end{pmatrix}, \tag{6.15.1}$$

les deux lignes, ainsi que les deux colonnes, correspondant respectivement aux composantes H et ${}^*H$ de $\widehat{H}$. Introduisons maintenant les opérateurs non-diagonaux

$$\widehat{Q} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ A & 0 \end{pmatrix}, \qquad \widehat{Q}^\dagger \begin{pmatrix} 0 & A^\dagger \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{6.15.2}$$

On vérifie aisément qu'ils commutent avec le hamiltonien double $\widehat{H}$:

$$[\widehat{H}, \widehat{Q}] = [\widehat{H}, \widehat{Q}^\dagger] = 0\,, \tag{6.15.3}$$

ce qui va entraîner la dégénérescence des valeurs propres de $\widehat{H}$ et, du coup, la coïncidence des valeurs propres de H et de ${}^*H$. Détaillons ce point.

Considérons un opérateur construit à l'instar de notre hamiltonien double, mais à partir d'opérateurs hermitiques quelconques dans $\mathcal{H}$ et ${}^*\mathcal{H}$, mettons

$$\widehat{K} = \begin{pmatrix} K_1 & 0 \\ 0 & K_2 \end{pmatrix}. \tag{6.15.4}$$

Sa diagonalisation conduit à résoudre le problème aux valeurs propres

$$\begin{pmatrix} K_1 & 0 \\ 0 & K_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} = \kappa \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}. \tag{6.15.5}$$

Dans la mesure où les opérateurs K_1 et K_2 n'ont a priori aucune valeur propre en commun, les valeurs propres de $\widehat{K}$ seront celles de K_1 pour des vecteurs propres appartenant au sous-espace $\mathcal{H}$, et celles de K_2 pour des vecteurs propres appartenant au sous-espace ${}^*\mathcal{H}$, sans dégénérescence supplémentaire. Mais si un opérateur non-diagonal du type (6.15.2) commute avec $\widehat{K}$, il transforme un état propre de $\widehat{K}$ appartenant au sous-espace $\mathcal{H}$ en un état propre de même valeur propre appartenant au sous-espace ${}^*\mathcal{H}$. Toute combinaison linéaire de ces deux états propres est encore état propre, d'où un degré de dégénérescence égal à 2 pour toute valeur propre — à moins bien entendu que l'action de l'opérateur non-diagonal sur le premier vecteur propre ne l'annule. On reconnaît bien là la situation qui prévaut pour le hamiltonien double constitué à partir des hamiltoniens partenaires : l'existence des relations de commutation (6.15.3) explique la dégénérescence des valeurs propres de $\widehat{H}$, c'est-à-dire l'égalité des spectres de H et ${}^*H$, à l'exception du niveau fondamental, dont l'état est annulé par l'action de l'opérateur A.

On remarque enfin que les opérateurs $\widehat{Q}$ et $\widehat{Q}^\dagger$ obéissent eux-mêmes aux relations d'*anti*commutation

$$\{\widehat{Q}, \widehat{Q}^\dagger\} = \widehat{H}\,, \qquad \{\widehat{Q}, \widehat{Q}\} = \{\widehat{Q}^\dagger, \widehat{Q}^\dagger\} = 0\,. \tag{6.15.6}$$

Ainsi, les trois opérateurs $\widehat{H}$, $\widehat{Q}$ et $\widehat{Q}^\dagger$ forment-ils une algèbre fermée sous les opérations de commutation et d'anticommutation (6.15.3) et (6.15.6), qui généralise la structure des algèbres d'opérateurs fermées sous la seule opération de commutation, dites algèbres de Lie ; on parle donc de "superalgèbre". Une algèbre de Lie est associée à un groupe de transformations et donc, en physique, à une symétrie ; d'où l'idée qu'une superalgèbre est associée à une "supersymétrie" [cela dit, on peut à bon droit estimer que le choix du préfixe "super" est ici quelque peu paresseux et vague pour exprimer l'idée sous-jacente]. Nous verrons plus loin (~~chapitre 12~~) le lien entre ces considérations et la notion de supersymétrie entre bosons et fermions en physique des particules fondamentales.

Exercices

6.1 Soit une fonction potentiel $V(x)$ qui présente un minimum que l'on prend comme origine de la position et de l'énergie.

a. Quelle condition, en termes des dérivées de $V(x)$ en ce point, doit satisfaire la distance d'une particule classique à ce même point pour qu'elle ne ressente effectivement qu'un potentiel d'oscillateur ? Le problème classique de la particule de masse m dans un potentiel d'oscillateur présente-t-il une longueur caractéristique ?

b. Montrer que le problème du quanton de masse m dans le même potentiel d'oscillateur comporte, lui, une longueur caractéristique.

c. En déduire qu'un quanton de masse m dans le potentiel $V(X)$ peut avoir un comportement d'oscillateur dans la mesure où $m^{1/2}\big(V^{(2)}(0)\big)^{5/4}\big|V^{(3)}(0)\big|^{-2} \gg \hbar$ (si le potentiel V a une dérivée troisième non nulle au minimum).

6.2 Montrer (6.1.11) et (6.1.13) à l'aide de (6.1.6), (6.1.7) et (6.1.8).

6.3 On considère trois quantons de même masse m, de positions et quantités de mouvement X_i et P_i, en interaction mutuelle. Le potentiel d'interaction de deux quantons est du type oscillateur : $\frac{1}{2}p(X_i - X_j)^2$. Le but de ce problème est de séparer le mouvement du centre d'inertie de ce système (voir chapitre 5, section 7C). Comme il n'y a ici que des interactions mutuelles, autrement dit pas de champ externe, on doit s'attendre à trouver que le centre d'inertie est en évolution libre. De plus, ces interactions étant quadratiques, on devrait trouver que les deux quantons relatifs sont en interactions quadratiques.

a. Effectuer d'abord cette séparation sur le système des quantons 1 et 2. Autrement dit, établir les expressions des masses, positions et quantités de mouvement : M_{12}, X_{12}, P_{12} pour le centre d'inertie, et M_1, Y_1, Q_1 pour le quanton relatif.

b. Effectuer ensuite cette séparation sur le système constitué par le centre de d'inertie précédent et le quanton 3. Etablir les expressions de M, X et P pour le centre d'inertie, et M_2, Y_2, Q_2 pour le quanton relatif.

c. Vérifier que les transformations obtenues sont canoniques. (Calculer les commutateurs $[X, P]$, $[Y_1, Q_1]$ et $[Y_2, Q_2]$.)

d. Rappeler l'expression du hamiltonien du système des trois quantons, et en déduire son expression en termes des positions et quantités de mouvement du centre d'inertie et des quantons relatifs. Discuter le spectre du système.

6.4 Le modèle du quanton à une dimension est caractérisé par ses deux opérateurs indépendants, X et P, et leur commutateur $[X, P] = i$. Autrement dit, toute grandeur physique du quanton est, par définition de celui-ci, fonction de X et P. Dans le cas particulier de l'oscillateur harmonique, on peut aussi bien utiliser les opérateurs équivalents a et $a^\dagger$.

a. Justifier la possibilité d'écrire toute grandeur physique sous la forme

$$C = \sum_{p=0}^{+\infty} \sum_{q=0}^{+\infty} c_{pq}\, a^{\dagger p}\, a^q \,.$$

b. Calculer les commutateurs $[N, a]$, $[N, a^\dagger]$, et en déduire $[N, C]$.

c. Montrer que $[N, C] = 0$ implique $C = \sum_{p=0}^{+\infty} c_{pp}\, N^p$.

d. En déduire qu'il n'existe pas de grandeur physique dont les valeurs propres permettraient de distinguer des états propres de même énergie, autrement dit que les niveaux de l'oscillateur harmonique sont non dégénérés. (On retrouve ainsi dans le cas de l'oscillateur un résultat général, chapitre 5, section 5D, pour le quanton à une dimension.)

6.5 Pas de physique, que de l'analyse : effectuer les calculs conduisant aux résultats (6.2.23) à (6.2.26). (Rappel, si vous ne souhaites pas vous reporter à votre ouvrage d'analyse favori : $\int_0^\infty \mathrm{d}x\, x^3/(e^x - 1) = \pi^4/15$, résultat fort utile en théorie du corps noir.)

6.6 On définit, avec les notations de la section 1B, les fonctions $H_n(x)$ par

$$\varphi_n(x) = (2^n n!)^{-1/2}\, e^{-x^2/2}\, H_n(x)\,.$$

Montrer que :

a. $\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\, e^{-x^2} H_m(x)\, H_n(x) = \delta_{mn}\, n!\, 2^n \sqrt{\pi}$;

b. $\big\{(\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2) - 2x(\mathrm{d}/\mathrm{d}x) + 2n\big\} H_n(x) = 0$;

c. $H_{n+1} = 2xH_n - 2nH_{n-1}$;

d. $H_0(x) = 1$, $H_1(x) = 2x$;

e. $H_n(x)$ est un polynôme (dit de Hermite) de degré n et parité $(-)^n$;

f. $H_n(x) = (-)^n e^{x^2} (\mathrm{d}^n/\mathrm{d}x^n) e^{-x^2}$;

g. $(\mathrm{d}/\mathrm{d}x) H_n = 2nH_{n-1}$, $H_{n-1} = \big\{2x - (\mathrm{d}/\mathrm{d}x)\big\} H_n$;

h. $e^{-t^2+2tx} = \sum_{n=0}^{+\infty} H_n(x)\, t^n/n!$ (fonction génératrice).

6.7 Dans le cas de l'oscillateur, la conversion des fonctions d'onde φ_n des états stationnaires de la réalisation "x" à la réalisation "p" (une transformation de Fourier, revoir chapitre 4, section 3E) peut s'effectuer sans calculs, grâce à la symétrie spécifique du hamiltonien.

a. Justifier, par la symétrie spécifique du hamiltonien, que les fonctions d'onde φ_n soient, à une phase près, inchangées par transformation de Fourier.

b. Soit $\mathcal{F}$ la transformation de Fourier. Montrer que $\mathcal{F}^2$ est la transformation de réflexion et $\mathcal{F}^4$ l'identité (voir exercice **4.15**). En déduire :
— le spectre des valeurs propres de la transformation de Fourier ;
— et qu'une fonction propre de la transformation est soit paire, soit impaire.

c. En déduire que $\widehat{\varphi}_n = \varepsilon_n\, \varphi_n$, où $\varepsilon_{2n} \in \{-1, 1\}$ et $\varepsilon_{2n+1} \in \{-i, i\}$.

d. On peut achever la détermination de ε_n, moyennant très peu de calculs, en poursuivant l'étude des fonctions propres de la transformation de Fourier. Dans le cas d'une fonction propre paire, $\widehat{f}_+ = \varepsilon_+\, f_+$, montrer, en exprimant la valeur de la transformée $\widehat{f}_+(p)$ en $p = 0$, que l'on a :

$$\varepsilon_+ = \mathrm{signe}\left[\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\, f_+(x)\right] \times \mathrm{signe}\big[f_+(0)\big]$$

(dans la mesure où f_+ ne s'annule pas à l'origine !). Dans le cas d'une fonction propre impaire, $\widehat{f}_- = \varepsilon_-\, f_-$, exprimer la valeur de la dérivée $\widehat{f}'_-(p)$ en $p = 0$, et montrer que :

$$\varepsilon_- = -i\, \mathrm{signe}\left[\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\, x\, f_-(x)\right] \times \mathrm{signe}\big[f'_-(0)\big]$$

(avec les réserves d'usage).

e. Au vu des fonctions d'onde de l'oscillateur représentées sur la figure **6.8**, en déduire que l'on a finalement : $\widehat{\varphi}_n = (-i)^n \varphi_n$. Retrouver ce résultat à partir de l'exercice **4.15d**.

6.8 On peut bien entendu construire les fonctions propres $\widehat{\varphi}_n(p)$ du hamiltonien de l'oscillateur en réalisation "p" par le procédé, à la Dirac, déjà utilisé en réalisation "x", voir section 1B.

a. Montrer, à l'aide des expressions (4.3.35) et (4.3.36) des opérateurs position et quantité de mouvement en réalisation "p", que la condition $a|0\rangle = 0$ conduit à la fonction d'onde, normée à l'unité :

$$\widehat{\varphi}_0(p) = e^{i\alpha}\, \pi^{-1/4}\, e^{-p^2/2}\,,$$

où α est une constante réelle.

b. En déduire, par action de l'opérateur de montée, les fonctions d'onde $\widehat{\varphi}_n(p)$ des premiers niveaux excités. Comparer avec les $\varphi_n(x)$, voir tableau **6.2**.

c. Reste le facteur de phase $e^{i\alpha}$: peut-on, comme d'habitude, le choisir réel positif, autrement dit égal à 1 ? Rien ne s'y oppose, mais gare aux contradictions si l'on change de réalisation : nous avons déjà effectué en (6.3.29) un choix de phase pour $\varphi_0(x)$ qui détermine la phase de $\widehat{\varphi}_0(p)$. Pour en finir avec ce facteur $e^{i\alpha}$, calculer directement

$$\widehat{\varphi}_0(p) := \langle p|0\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\, \langle p|x\rangle\langle x|0\rangle\,.$$

6.9 Un quanton dans un potentiel d'oscillateur a pour état, à l'instant t :

$$|\psi(t)\rangle = \tfrac{1-i}{2} e^{-i\omega t/2}\,|0\rangle + \tfrac{1+i}{2} e^{-i3\omega t/2}\,|1\rangle$$

(voir section 4B).

a. Calculer les valeurs moyennes des opérateurs a, a^2 et $a^\dagger a$ à l'instant t.

b. En déduire les expressions des valeurs moyennes et dispersions :

$$\langle X\rangle_t = \tfrac{1}{\sqrt{2}} \sin\omega t\,, \qquad \Delta_t X = \sqrt{\tfrac{3}{4}(1 + \tfrac{1}{3}\cos 2\omega t)}\,,$$

$$\langle P\rangle_t = \tfrac{1}{\sqrt{2}} \cos\omega t\,, \qquad \Delta_t P = \sqrt{\tfrac{3}{4}(1 - \tfrac{1}{3}\cos 2\omega t)}\,.$$

c. On considère le produit des dispersions $\Delta_t X$ et $\Delta_{t'} P$ à des instants différents. Quelle est la valeur minimale de ce produit ? Commenter (voir *Rudiments*, exercice 3.15).

6.10 Soit un oscillateur harmonique dans l'état initial $|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|0\rangle + \frac{i}{\sqrt{2}}|2\rangle$.

a. Déterminer l'expression de l'état évolué $|\psi(t)\rangle$.

b. Calculer les probabilités des diverses valeurs de l'énergie. En déduire la valeur moyenne du hamiltonien $\langle H\rangle_t$ et sa dispersion $\Delta_t H$.

c. Déterminer l'expression de $a|\psi(t)\rangle$. En déduire les valeurs moyennes $\langle X\rangle_t$ et $\langle P\rangle_t$ des position et quantité de mouvement réduites à l'instant t.

d. Déterminer les expressions de $a^2|\psi(t)\rangle$ et $a^\dagger a|\psi(t)\rangle$. En déduire les dispersions $\Delta_t X$ et $\Delta_t P$ à l'instant t, et leur produit.

6.11 En procédant comme pour la recherche des états propres de a (section 5), montrer que l'opérateur de montée $a^\dagger$ n'a pas de vecteur propre.

6.12 À tout nombre complexe z on associe l'état cohérent :

$$|z\rangle := e^{-|z|^2/2} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \,.$$

Montrer les propriétés suivantes :

a. La probabilité de l'état $|n\rangle$ dans l'état $|z\rangle$ suit une loi de Poisson.

b. Le recouvrement de deux états cohérents vaut : $\langle z|z'\rangle = e^{-|z-z'|^2/2} e^{i\mathcal{I}\mathrm{m}(\bar{z}z')}$.

c. Les états cohérents, bien que non orthogonaux, satisfont une relation de fermeture :

$$\tfrac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y \, |x+iy\rangle\langle x+iy| = 1 \,.$$

(Indication : passer en coordonnées polaires $\rho\, e^{i\vartheta} := x + iy$.)

6.13 On désire trouver un opérateur qui agissant sur le fondamental $|0\rangle$ donne l'état cohérent $|z\rangle$. Ce genre de condition ne peut évidemment définir un opérateur unique. On a donc l'embarras du choix et nous allons montrer que l'on peut en construire un qui présente l'avantage d'être unitaire.

a. Montrer que l'on peut aussi bien écrire $|z\rangle = e^{-|z|^2/2} \exp(za^\dagger)|0\rangle$.

b. Calculer $\exp(-\overline{z}a)|0\rangle$ et en déduire que l'on peut écrire $|z\rangle = e^{-|z|^2/2} \exp(za^\dagger) \exp(-\overline{z}a)|0\rangle$.

c. À l'aide de la relation de Baker, etc. (exercice **1.30**), montrer que l'on peut finalement écrire $|z\rangle = D(z)|0\rangle$, où $D(z) := \exp(za^\dagger - \overline{z}a)$ est appelé "opérateur déplacement".

d. Calculer $D(0)$ et $D^\dagger(z)$. Montrer que $D(z')D(z) = e^{i\mathcal{I}\mathrm{m}(z'\overline{z})} D(z'+z)$. Calculer $D(z)D(-z)$, $D(-z)D(z)$, $D(z)D^\dagger(z)$ et $D^\dagger(z)D(z)$. En déduire que $D(z)$ est un opérateur unitaire.

6.14 Pour un oscillateur quantique isotrope à deux dimensions, on souhaite construire les états quasi-classiques correspondant aux orbites circulaires, directes ou rétrogrades, de l'oscillateur classique analogue.

a. Montrer, à l'aide du résultat (6.4.17), que l'opérateur position d'un oscillateur à une dimension s'écrit, en formulation de Heisenberg :

$$X_{\mathrm{H}}(t) = \tfrac{1}{\sqrt{2}} \big[(a + a^\dagger) \cos\omega t - i(a - a^\dagger) \sin\omega t \big] \,.$$

En déduire la valeur moyenne de la position dans un état cohérent z au temps t :

$$\langle X \rangle = \sqrt{2}\, |z| \cos(\omega t - \arg z) \,.$$

Considérons à présent le modèle de l'oscillateur quantique isotrope à deux dimensions obtenu en prenant pour espace des états le produit $\mathcal{H} = \mathcal{H}_x \otimes \mathcal{H}_y$ des espaces des états de deux oscillateurs de *même* pulsation, selon deux directions orthogonales x et y, et dans lequel agit l'hamiltonien $H = H_x + H_y$ somme des prolongements des hamiltoniens de chacun des oscillateurs dans l'espace produit.

b. Compte tenu de la valeur moyenne de X trouvée à la question précédente, montrer que pour obtenir un état quasi-classique correspondant à une orbite circulaire directe, il faut que

$$\langle Y \rangle = \sqrt{2}\, |z| \cos\left(\omega t - \arg z - \tfrac{\pi}{2}\right) \,.$$

c. En déduire que cet état peut s'obtenir par application du produit $D_x(z)D_y(iz)$ sur l'état fondamental de l'oscillateur bidimensionnel, où D_x et D_y sont les opérateurs déplacement (ou plus exactement leurs prolongements à l'espace produit) des deux oscillateurs à une dimension.

d. Montrer, en utilisant le résultat de l'exercice **1.39c**, que le produit $D_x(z)D_y(iz)$ peut s'écrire comme *un* opérateur déplacement $D_+(\sqrt{2}z)$ agissant dans l'espace $\mathcal{H}$, moyennant la définition idoine d'un opérateur a_+ en termes des opérateurs de descente a_x et a_y des deux oscillateurs unidimensionnels. (On a ainsi montré très simplement que le produit d'états cohérents est lui-même un état cohérent de l'espace produit. Cette propriété peut aussi se montrer, un peu moins simplement, en effectuant le produit des deux états cohérents exprimés par leurs développements du type (6.5.12).)

e. Notons $|+,1\rangle_{xy}$ l'état de l'espace $\mathcal{H}$ obtenu par action de l'opérateur $a_+^\dagger$ sur l'état fondamental de H. Déterminer le développement de cet état sur la base "naturelle" de $\mathcal{H}$ constituée par les produits $|n\rangle_x|m\rangle_y$ des états propres de H_x et H_y.

f. Soit l'opérateur $L \coloneqq XP_y - YP_x$, défini par analogie avec le moment cinétique classique. Exprimer L en termes de produits d'opérateur de montée et de descente des deux oscillateurs unidimensionnels. En déduire le résultat de l'action de L sur le ket $|+,1\rangle_{xy}$. Conclusion ?

g. Procéder à la même construction pour obtenir un état quasi-classique correspondant à une orbite circulaire rétrograde. Montrer que cet état résulte de l'action d'un opérateur déplacement $D_-(\sqrt{2}z)$ obtenu à partir d'un opérateur a_- dûment défini.

h. Calculer les commutateurs des opérateurs a_+, $a_+^\dagger$, a_- et $a_-^\dagger$. Commenter, et en déduire que $\mathcal{H}$, produit d'espaces $\mathcal{H}_x$ et $\mathcal{H}_y$, peut aussi bien être considéré comme produit de deux espaces $\mathcal{H}_+$ et $\mathcal{H}_-$ dans lesquels agissent respectivement les doublets d'opérateurs $(a_+, a_+^\dagger)$ et$(a_-, a_-^\dagger)$.

i. Exprimer le hamiltonien H et le "moment cinétique" L en termes des opérateurs $N_\pm \coloneqq a_\pm a_\pm^\dagger$. En déduire la valeur du commutateur $[H, L]$.

j. Comment s'écrit un ket du type $\frac{1}{\sqrt{n!}}(a_\pm^\dagger)^n|0\rangle_{xy}$ en termes de produits $|m\rangle_+|p\rangle_-$ de kets propres des opérateurs N_+ et N_- ? Calculer les résultats respectifs de l'action de H et de L sur un ket de ce type.

6.15 On peut résoudre le problème du puits delta par transformation de Fourier.

a. Effectuer une transformation intégrale de Fourier sur l'équation de Schrödinger (6.7.5), en utilisant les notations (6.7.4) et (6.7.9). Montrer que l'équation différentielle en x devient une équation algébrique en p, et que l'on en déduit immédiatement $\widehat{\varphi}(p)$, à une constante multiplicative près, proportionnelle à $\varphi(0)$.

b. En normalisant $\widehat{\varphi}(p)$, calculer $\varphi(0)$.

c. Par transformation de Fourier inverse, calculer $\varphi(x)$. Montrer que la condition de cohérence avec la valeur de $\varphi(0)$, calculée ci-dessus, fixe la valeur du niveau d'énergie selon (6.7.14). Vérifier que la fonction d'onde ainsi calculée est bien donnée par (6.7.16).

6.16 Démontrer les relations d'orthogonalité et de complétude pour les fonctions d'onde des états stationnaires :

a. du puits delta, et retrouver les relations (6.7.29) et (6.7.30) ;

b. du pic delta (6.7.38).

6.17 Discuter les variations avec l'énergie du coefficient de réflexion (6.8.11) dans les deux cas du double puits ponctuel et du double pic, et comparer les résultats.

6.18 Le puits N-uple.

a. Détailler les calculs conduisant de (6.8.23) à (6.8.27).

b. Résoudre la relation de récurrence (6.8.29).

6.19 Le puits N-uple.

a. Mettre les équations (6.8.30) et (6.8.31) sous la forme (6.8.33).

b. Discuter les solutions $\kappa(l)$ du système (6.8.33) et retrouver les conclusions de la section.

c. Montrer que les niveaux d'énergie du puits N-uple ont pour parité le signe de $\sin N\theta$ et sont bien alternativement pairs et impairs.

d. Montrer que
i) l'énergie de l'état lié est une fonction croissante de l ;
ii) les énergies des $N' := \lfloor N/2 \rfloor - 1$ premiers niveaux excités décroissent d'abord avec l, croisent le niveau asymptotique $\kappa = Q$, atteignent un maximum puis croissent à nouveau ;
iii) les énergies des $N'' := \lfloor (N+1)/2 \rfloor$ niveaux excités les plus élevés décroissent avec l.

6.20 On considère un quanton de masse m soumis au double potentiel ponctuel asymétrique :

$$V(x) = -\frac{Q}{m}\,\delta(x) - \frac{Q'}{m}\,\delta(x-a)\,,$$

où Q et Q' peuvent être indépendamment positifs ou négatifs. Discuter, en fonction de a, l'existence et le nombre des états liés.

6.21 Étudier les états stationnaires liés et leurs niveaux d'énergie, et, s'il y a lieu, les états de diffusion et leurs coefficients de réflexion, pour un quanton unidimensionnel de masse m soumis aux potentiels mixtes suivants :

a.

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{pour } |x| < a\,, \\ -(Q/m)\,\delta(x-a) & \text{pour } |x| = a\,, \\ 0 & \text{pour } |x| > a\,; \end{cases}$$

b.

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{pour } |x| > a/2\,, \\ -(Q/m)\,\delta(x) & \text{pour } |x| < a/2\,. \end{cases}$$

6.22 Soit un objet de masse m soumis à une force constante F.

a. Grâce à l'analyse dimensionnelle, exprimer en termes de m, F, $\hbar$ les échelles caractéristiques d'espace, de temps, de vitesse et d'énergie du problème quantique.

b. Estimer les valeurs numériques de ces grandeurs pour :
— un neutron dans le champ de pesanteur à la surface de la Terre ;
— un électron accéléré par un champ électrique de $10^5\,\mathrm{V\,m^{-1}}$;
— une pierre de 1 kg dans le champ de pesanteur à la surface de la Terre ;
— un neutron dans le champ de pesanteur à la surface d'une étoile à neutrons.

6.23 L'équation de Schrödinger en réalisation "x" est (toujours) une équation différentielle du deuxième ordre dont les solutions définissent un espace vectoriel de dimension 2. Pour un potentiel linéaire, l'équation de Scrödinger en réalisation "p" est l'équation différentielle du premier ordre (6.10.5) qui n'admet qu'un espace vectoriel unidimensionnel de solutions.

Expliquer ce paradoxe.

6.24 Établir l'orthogonalité et la complétude des fonctions d'onde $\widehat{\varphi}_E(p)$ (6.10.7).

6.25 Calculer les dispersions ΔX en position et ΔP en quantité de mouvement pour les états stationnaires d'un quanton dans un champ uniforme.

6.26 On s'intéresse à la valeur à l'origine de fonction d'Airy, écrite sous la forme :

$$\mathrm{Ai}(0) = \frac{1}{\pi}\mathcal{R}\mathrm{e}\int_0^{+\infty} \mathrm{d}p\, e^{\frac{i}{3}p^3}\,.$$

a. Montrer qu'en faisant tourner la demi-droite d'intégration dans le plan complexe d'un angle $\pi/6$, puis en procédant à un changement de variable simple, on ramène cette intégrale à une fonction Γ. En utilisant la formule bien connue $\Gamma(x)\Gamma(1-x) = \pi/\sin\pi x$, retrouver l'expression simple donnée en (6.10.20).

b. Calculer par le même procédé la valeur de $\mathrm{Ai}'(0)$, également donnée en (6.10.20).

c. Généraliser le calcul à toutes les dérivées à l'origine de la fonction d'Airy, et trouver ainsi son développement en série entière :

$$\mathrm{Ai}(x) = \frac{1}{\pi}\frac{1}{3^{2/3}}\sum_{n=0}^{\infty}\sin\Big(\frac{2}{3}(n+1)\pi\Big)\frac{\Gamma\big(\frac{n+1}{3}\big)}{\Gamma(n+1)}(3^{1/3}x)^n\ .$$

(Noter le curieux comportement de cette série, dont un terme sur trois s'annule.)

6.27 On considère la formulation de Heisenberg (voir exercice **3.8**) du problème du quanton dans un potentiel constant. À partir du hamiltonien (6.10.1), expliciter la dépendance en temps des opérateurs position $X_{\mathrm{H}}(t)$ et quantité de mouvement $P_{\mathrm{H}}(t)$ dans cette formulation, et retrouver ainsi les résultats de la section 10D.

6.28 Soit un quanton soumis à une force constante, dans un état stationnaire. À l'instant $t = 0$, le champ de force s'annule, et le quanton évolue librement. Calculer sa fonction d'onde $\psi(x;t)$, à partir de sa fonction d'onde initiale $\psi(x;0) := \mathrm{Ai}(x)$. Montrer qu'à une phase près, il s'agit de la même fonction, propagée suivant une loi de mouvement inattendue (le quanton est *libre*). Comment comprendre ce paradoxe ?

6.29 Soit un quanton de masse m soumis à un potentiel symétrique $V(x) = |Fx|$ sur toute la droite.

a. Montrer que ses niveaux d'énergie impairs sont les mêmes que ceux du puits linéaire sur la demi-droite étudié dans la section 10.

b. Montrer que ses niveaux d'énergie pairs se déduisent de la connaissance des extrémums de la fonction d'Airy, et en donner une expression approchée. Vérifier les conclusions générales touchant à la position relative des niveaux pairs et impairs.

6.30 On considère l'expérience de Nesvizhevsky & al. (figure **6.27**).

a. On s'intéresse d'abord à l'évaluation classique du taux de comptage en fonction de la hauteur a du couloir entre le miroir et l'absorbeur. Calculer les vitesses verticales minimale $v_{\mathrm{m}}(z)$ et maximale $v_{\mathrm{M}}(z)$ d'un neutron entrant à la hauteur z au-dessus du miroir pour qu'il le traverse sans rencontrer l'absorbeur. Soit $\delta v(z) := v_{\mathrm{M}}(z) - v_{\mathrm{m}}(z)$ la largeur du spectre des vitesses verticales admissibles. Le nombre de neutrons entrant dans la tranche $[z, z + \mathrm{d}z]$ est proportionnel à $\mathrm{d}z$, et parmi ceux-ci la fraction qui atteint le détecteur est proportionnelle à $\mathrm{d}z\,\delta v(z)$. Par intégration sur la hauteur totale du couloir (entre 0 et a), montrer que le taux de comptage classique serait en $a^{3/2}$.

b. Calculer numériquement les valeurs attendues quantiquement pour les seuils correspondant aux états stationnaires successifs dans le puits de pesanteur. Comparer ces valeurs aux données expérimentales de la figure **6.27**.

6.31 Une super-balle de masse $m = 100\,\mathrm{g}$ rebondit sans fin sur le sol à une hauteur de 1 m. Quel est l'ordre de grandeur n du degré d'excitation des niveaux d'énergie quantiques E_n correspondant ?

6.32 Établir la forme du potentiel partenaire ${}^{**}V$ du deuxième ordre pour le puits plat infini. Calculer les niveaux d'énergie et les fonctions propres du hamiltonien correspondant ${}^{**}H$.

6.33 Considérons le superpotentiel $W = \tanh x$.

a. Calculer les potentiels partenaires V et ${}^{*}V$ correspondants.

b. En déduire — résultat assez surprenant — qu'un puits de potentiel de la forme $V = -V_0(\cosh x)^{-2}$ (dont les états liés ont été étudiés dans l'exercice **5.15**) a un coefficient de réflexion identiquement nul.

c. Quelle est la forme la plus générale du superpotentiel tel que le potentiel V soit constant ?

d. En déduire la forme la plus générale d'un potentiel à coefficient de réflexion nul.

6.34 Généraliser les considérations de la section 13B au cas d'un potentiel dont les limites à gauche et à droite sont différentes, soit $V(x \to -\infty) \neq V(x \to \infty)$.

6.35 Montrer que pour un potentiel symétrique $V(x)$, les potentiels isospectraux $\widetilde{V}(x;\lambda)$ obéissent à la relation $\widetilde{V}(x;\lambda) = \widetilde{V}(-x;-\lambda)$, et que les deux intervalles $\lambda > 0$ et $\lambda < -1$ fournissent donc deux familles symétriques.

6.36 On considère la fonction d'onde $\widetilde{\varphi}_0(x;\lambda)$ de l'état fondamental d'un quanton dans le potentiel $\widetilde{V}(x;\lambda)$ de la famille isospectrale (6.14.12).

a. Montrer qu'elle est de la forme $\widetilde{\varphi}_0(x;\lambda) = C\,\omega(x;\lambda)/\varphi_0(x)$.

b. Calculer le coefficient de normalisation C et établir la formule (6.14.13).

c. Que devient la fonction d'onde $\widetilde{\varphi}_0(x;\lambda)$ lorsque $\lambda \to \pm\infty$?

d. Étudier le comportement de $\widetilde{\varphi}_0(x;\lambda)$ lorsque $\lambda \to 0_+$ (et $\lambda \to -1_-$). Montrer qu'à la limite singulière où $\lambda \to 0_+$ (et $\lambda \to -1_-$), le potentiel $\widetilde{V}(x;\lambda = 0,-1)$ perd le premier niveau et cesse donc d'être apparenté avec le potentiel initial $V(x)$.

6.37 Établir la forme des potentiels isospectraux correspondant

a. au potentiel du puits plat infini ;

b. au potentiel du puits delta.

Chapitre 7

Les rotations et le moment angulaire

1 Le groupe des rotations

A L'isotropie de l'espace euclidien

L'espace, cadre géométrique de la physique, est conçu mathématiquement comme un espace vectoriel à trois dimensions : l'espace euclidien, caractérisé par la notion de distance. Dans un système d'axes orthonormés, la distance entre deux points M_1 et M_2, de coordonnées (x_1, y_1, z_1) et (x_2, y_2, z_2), ou norme du vecteur $\overrightarrow{M_1M_2}$, s'écrit

$$\left|\overrightarrow{M_1M_2}\right| = \left[(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2\right]^{1/2} . \tag{7.1.1}$$

Elle est invariante par les translations spatiales (par exemple dans la direction Ox : $x_1 \to x_1 + a$ et $x_2 \to x_2 + a$), et nous avons déjà vu les implications de ce type de symétrie en théorie quantique (chapitre 4). Mais la distance, et donc la structure de l'espace euclidien, possède un autre type de symétrie, par rotation. On dit que l'espace est *isotrope*, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de direction privilégiée. Comme il est *homogène* (invariant par translation), cette propriété est vraie en tout point. Commençons par rappeler — ou énoncer — les aspects principaux du groupe des rotations, avant d'en étudier les conséquences en théorie quantique.

Pour étudier l'isotropie de l'espace autour d'un certain point O, prenons-le (grâce à l'invariance par translation) comme origine d'un référentiel orthonormé spécifié par les trois vecteurs unitaires $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$ et $\hat{\mathbf{z}}$. La distance de O à un point quelconque M, de coordonnées (x, y, z) est donnée par

$$\left|\overrightarrow{OM}\right| = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} . \tag{7.1.2}$$

L'assertion d'isotropie veut dire que la *même distance* est obtenue par rapport à tout autre référentiel orthonormé de même origine O. On peut dire encore qu'il existe une transformation des coordonnées $(x, y, z) \to (x', y', z')$ qui laisse la distance $|\overrightarrow{OM}|$ invariante. On verra plus bas que toute transformation de ce type, pourvu qu'elle préserve l'orientation des référentiels (ce que nous supposerons

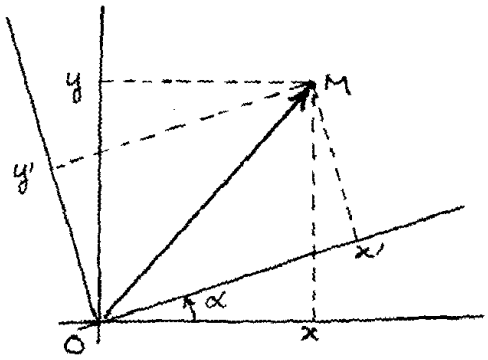


FIG. 7.1 – **Rotation autour de l'axe $\hat{\mathbf{z}}$**
On considère ici un même point M dans deux référentiels (point de vue passif), dont le second est obtenu par une rotation d'angle α autour de l'axe $\hat{\mathbf{z}}$. La transformation des coordonnées de M est donnée par (7.1.4).

dorénavant), est bien une rotation au sens géométrique du terme (autour de O). Comme on le sait, les rotations laissent invariant, outre la norme d'un vecteur, le produit scalaire de deux vecteurs

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\mathrm{OM}_1} \cdot \overrightarrow{\mathrm{OM}_2} &= x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2 \\ &= x'_1 x'_2 + y'_1 y'_2 + z'_1 z'_2 \, . \end{aligned} \tag{7.1.3}$$

L'ensemble des rotations forme un groupe dont nous allons étudier les propriétés.

B Les matrices de rotation

Certaines rotations particulières sont très faciles à expliciter. Ainsi, une rotation du référentiel, d'angle α autour de l'axe $\hat{\mathbf{z}}$, que nous noterons $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha)$, opère-t-elle sur les coordonnées la transformation suivante (voir figure **7.1**) :

$$\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha) \; : \quad \begin{cases} x' = \;\; x \cos\alpha + y \sin\alpha \, , \\ y' = -x \sin\alpha + y \cos\alpha \, , \\ z' = \;\; z \, . \end{cases} \tag{7.1.4}$$

Soit, sous forme matricielle

$$\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha) \; : \quad \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} . \tag{7.1.5}$$

Nous identifierons couramment, par la suite, une rotation avec la matrice 3×3 qui la représente dans un référentiel orthonormé. Les rotations autour de l'axe $\hat{\mathbf{z}}$ forment un groupe continu (sous-groupe du groupe des rotations), à un paramètre, l'angle α : une rotation α_1, suivie d'une rotation d'angle α_2 (autour du même axe), est une rotation d'angle $\alpha_1 + \alpha_2$. On définirait de même les rotations autour des axes $\hat{\mathbf{x}}$ et $\hat{\mathbf{y}}$, dont l'expression est particulièrement simple, analogue à (7.1.4) et (7.1.5), voir exercice **7.1**.

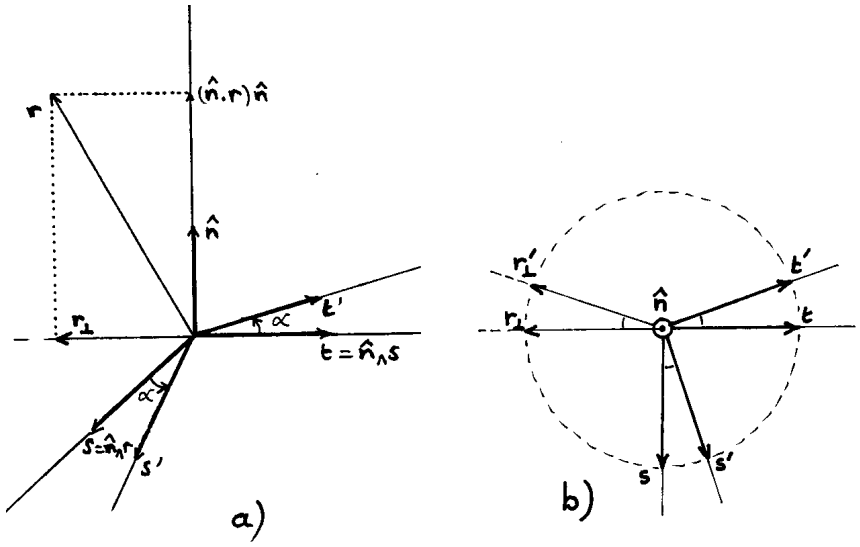


FIG. 7.2 – **Représentation intrinsèque d'une rotation**
Pour exprimer l'action, sur les coordonnées d'un vecteur $\mathbf{r}$, d'une rotation d'angle α autour d'un axe quelconque $\hat{\mathbf{n}}$, on considère le trièdre orthogonal intrinsèquement lié à $\mathbf{r}$, défini par les vecteurs $(\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{s} = \hat{\mathbf{n}} \wedge \mathbf{r}, \mathbf{t} = \hat{\mathbf{n}} \wedge \mathbf{s})$.

On peut alors considérer une rotation autour d'un axe quelconque. Soit $\hat{\mathbf{n}}$ le vecteur unitaire porté par cet axe. Nous noterons $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$ la rotation d'angle α autour de l'axe de direction $\hat{\mathbf{n}}$. Il est utile de connaître son action sur les coordonnées d'un vecteur quelconque $\mathbf{r}$, exprimée de façon intrinsèque, c'est-à-dire indépendamment du système de coordonnées arbitraire (x, y, z). Pour cela, considérons le trièdre orthogonal (voir figure **7.2**) formé par
i) le vecteur unitaire $\hat{\mathbf{n}}$;
ii) le vecteur $\mathbf{s} = \hat{\mathbf{n}} \wedge \mathbf{r}$;
iii) le vecteur $\mathbf{t} = \hat{\mathbf{n}} \wedge \mathbf{s}$.
Ce dernier s'écrit encore $\mathbf{t} = \hat{\mathbf{n}} \wedge (\hat{\mathbf{n}} \wedge \mathbf{r})$, soit, d'après la formule du "double produit vectoriel" $\mathbf{a} \wedge (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})\mathbf{b} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\mathbf{c}$ (exercice **1.21d**),

$$\mathbf{t} = -\mathbf{r} + (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r})\hat{\mathbf{n}} \,, \tag{7.1.6}$$

ce qui est d'ailleurs évident géométriquement, puisque $\mathbf{t}$ n'est autre, au signe près, que la composante de $\mathbf{r}$ normale à $\hat{\mathbf{n}}$ (voir la figure **7.2**). Réciproquement, dans ce système d'axes, le vecteur $\mathbf{r}$ s'écrit :

$$\mathbf{r} = (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r})\hat{\mathbf{n}} - \mathbf{t} \,. \tag{7.1.7}$$

La rotation $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$ transforme le trièdre de référence $(\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{s}, \mathbf{t})$ en $(\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{s}' = \cos\alpha\,\mathbf{s} + \sin\alpha\,\mathbf{t}, \mathbf{t}' = -\sin\alpha\,\mathbf{s} + \cos\alpha\,\mathbf{t})$. Dans ce nouveau trièdre, le vecteur $\mathbf{r}$ a les mêmes composantes que, dans l'ancien trièdre, le vecteur

$$\mathbf{r}' = \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)\mathbf{r} \,, \tag{7.1.8}$$

soit

$$\mathbf{r}' = (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r})\hat{\mathbf{n}} - (\sin\alpha\,\mathbf{s} + \cos\alpha\,\mathbf{t}) \,. \tag{7.1.9}$$

On écrira donc, en utilisant les expressions de $\mathbf{s}$ et $\mathbf{t}$,

$$\mathbf{r}' = \cos\alpha\,\mathbf{r} + (1-\cos\alpha)(\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{r})\hat{\mathbf{n}} - \sin\alpha\,\hat{\mathbf{n}}\wedge\mathbf{r}\,, \tag{7.1.10}$$

ce qui permet d'obtenir l'expression de la matrice $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$ (exercice **7.2**).

Montrons que l'ensemble des rotations $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$ épuise le groupe des rotations, si l'on appelle "rotation" tout changement de référentiel qui laisse invariant le produit scalaire *en conservant l'orientation*. Pour préserver le produit scalaire (7.1.3), une matrice 3×3 agissant sur les coordonnées (x,y,z) du vecteur doit être *orthogonale*, c'est-à-dire obéir à :

$$\mathsf{R}^{\mathrm{t}}\,\mathsf{R} = \mathrm{I}\,, \tag{7.1.11}$$

où R^{t} est la matrice transposée de R, et I est la matrice identité. Nous en tirons la relation

$$(\mathrm{Dét}\mathsf{R})^2 = 1\,, \qquad \text{soit } \mathrm{Dét}\mathsf{R} = \pm 1\,. \tag{7.1.12}$$

Les rotations, au sens propre, sont les transformations orthogonales qui préservent l'orientation du système d'axes, et sont donc caractérisées par

$$\mathrm{Dét}\mathsf{R} = 1\,. \tag{7.1.13}$$

Ce sont les matrices orthogonales dites unimodulaires. (Le groupe des rotations est noté SO(3), avec "O" pour orthogonal, "S" pour spécial, signifiant ici unimodulaire , et "3" pour la dimension de l'espace.) Une matrice 3×3 quelconque est caractérisée, a priori, par 9 paramètres. La condition (7.1.11) porte sur une matrice symétrique (puisque $(\mathsf{R}^{\mathrm{t}}\,\mathsf{R})^{\mathrm{t}} = \mathsf{R}^{\mathrm{t}}\,\mathsf{R}$), ayant 6 paramètres indépendants (fonctions des 9 paramètres de R) : cette condition est donc équivalente à 6 équations pour ces paramètres ; les matrices orthogonales dépendent ainsi de $9-6=3$ paramètres indépendants. C'est bien le cas des matrices de rotation $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$ qui sont caractérisées par 3 paramètres : 2 pour fixer l'axe $\hat{\mathbf{n}}$, 1 pour l'angle α de la rotation. Montrons en effet que toute matrice orthogonale unimodulaire est bien une rotation, au sens géométrique du terme, définie par un axe et un angle. Observons pour cela que d'après l'orthogonalité (7.1.11) on peut écrire :

$$\begin{aligned}\mathsf{R}-\mathrm{I} &= (\mathrm{I}-\mathsf{R}^{\mathrm{t}})\,\mathsf{R}\\ &= (\mathrm{I}-\mathsf{R})^{\mathrm{t}}\,\mathsf{R}\,.\end{aligned} \tag{7.1.14}$$

D'où

$$\begin{aligned}\mathrm{Dét}(\mathsf{R}-\mathrm{I}) &= \mathrm{Dét}\big[(\mathrm{I}-\mathsf{R})^{\mathrm{t}}\,\mathsf{R}\big]\\ &= \mathrm{Dét}(\mathrm{I}-\mathsf{R})^{\mathrm{t}}\,\mathrm{Dét}\mathsf{R}\\ &= \mathrm{Dét}(\mathrm{I}-\mathsf{R})\,,\end{aligned} \tag{7.1.15}$$

puisque d'après l'unimodularité (7.1.13), $\mathrm{Dét}\mathsf{R} = 1$. La dimension impaire de l'espace permet d'écrire

$$\mathrm{Dét}(\mathrm{I}-\mathsf{R}) = -\mathrm{Dét}(\mathsf{R}-\mathrm{I})\,, \tag{7.1.16}$$

soit, compte-tenu de (7.1.15),

$$\mathrm{Dét}(\mathsf{R}-\mathrm{I}) = 0\,. \tag{7.1.17}$$

La matrice (R−I) est donc singulière, ce qui garantit pour la matrice R l'existence d'au moins une valeur propre unité. Soit $\rho = 1$ cette valeur propre, ρ', ρ'' les deux autres. L'unimodularité nous assure que

$$\rho'\rho'' = 1\,. \tag{7.1.18}$$

Par ailleurs, puisque chaque élément de matrice de R peut être considéré comme une composante d'un vecteur (ligne ou colonne) normé, il est de module inférieur à l'unité, ce qui garantit que

$$\big|\mathrm{Tr}\,\mathsf{R}\big| \leq 3\,. \tag{7.1.19}$$

La matrice R est orthogonale, donc normale (voir exercice **1.8**), donc diagonalisable, ce qui implique que sa trace est la somme de ses valeurs propres. On a donc

$$\big|1 + \rho' + \rho''\big| \leq 3\,. \tag{7.1.20}$$

Ceci est incompatible avec (7.1.18) si ρ' et ρ'' sont réelles (puisque $|r + r^{-1}| \geq 2$ pour tout nombre réel r). Il en résulte que ρ' et ρ'' sont complexes conjugués de module unité :

$$\rho' = e^{i\alpha}\,, \qquad \rho'' = e^{-i\alpha}\,. \tag{7.1.21}$$

En résumé, une matrice orthogonale unimodulaire possède une valeur propre unité, et un vecteur propre $\hat{\mathbf{n}}$ correspondant tel que

$$\mathsf{R}\,\hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{n}}\,, \tag{7.1.22}$$

équation linéaire à coefficients réels. Le vecteur $\hat{\mathbf{n}}$ est donc réel : c'est l'*axe* de la rotation. Elle est caractérisée de plus par un nombre réel α tel que

$$\mathrm{Tr}\,\mathsf{R} = 1 + 2\cos\alpha\,, \tag{7.1.23}$$

et qui est l'*angle* de la rotation comme on peut le vérifier aisément sur le cas particulier de $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha)$ (7.1.5) (voir aussi exercice **7.2**).

C Angles d'Euler

Plutôt que par son axe et son angle, une rotation de l'espace euclidien peut être décrite de façon souvent plus utile comme un produit de trois rotations successives autour d'axes différents. Considérons deux référentiels orthonormés $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$ et $(\hat{\mathbf{x}}', \hat{\mathbf{y}}', \hat{\mathbf{z}}')$ ramenés à la même origine O. L'intersection des plans $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}})$ et $(\hat{\mathbf{x}}', \hat{\mathbf{y}}')$ définit un axe $\hat{\boldsymbol{\nu}}$, appelé "ligne des nœuds", perpendiculaire aux axes $\hat{\mathbf{z}}$ et $\hat{\mathbf{z}}'$ (voir figure **7.3**).

Envisageons alors les trois rotations suivantes :
i) une première rotation directe d'angle (azimutal) φ, avec $0 \leq \varphi < 2\pi$, autour de l'axe $\hat{\mathbf{z}}$, amenant l'axe $\hat{\mathbf{y}}$ sur la ligne des nœuds $\hat{\boldsymbol{\nu}}$;
ii) une seconde rotation directe d'angle (zénithal) θ, avec $0 \leq \theta < \pi$, autour de la ligne des nœuds $\hat{\boldsymbol{\nu}}$, amenant l'axe $\hat{\mathbf{z}}$ sur l'axe $\hat{\mathbf{z}}'$;
iii) une troisième rotation directe d'angle (azimutal) χ, avec $0 \leq \chi < 2\pi$, autour de l'axe $\hat{\mathbf{z}}'$, amenant la ligne des nœuds $\hat{\boldsymbol{\nu}}$ sur l'axe $\hat{\mathbf{y}}'$.
La succession de ces trois rotations amène les axes $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$ en coïncidence avec les axes $(\hat{\mathbf{x}}', \hat{\mathbf{y}}', \hat{\mathbf{z}}')$. Ainsi, n'importe quelle rotation dans l'espace à trois dimensions peut être envisagée comme succession de trois rotations d'angles respectifs φ, θ, χ, appelés "angles d'Euler", que l'on note :

$$\mathsf{R}(\varphi, \theta, \chi) = \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}'}(\chi)\mathsf{R}_{\hat{\boldsymbol{\nu}}}(\theta)\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}}(\varphi)\,. \tag{7.1.24}$$

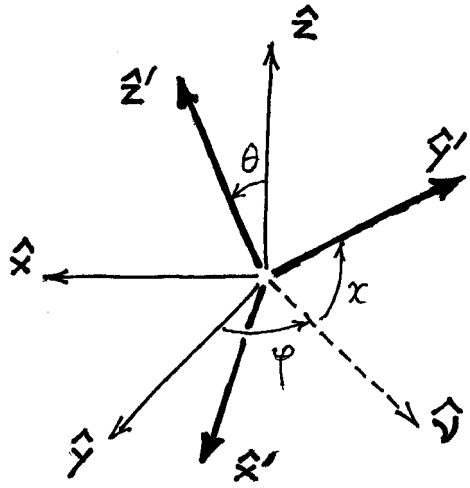


FIG. 7.3 – **Les angles d'Euler**
Les trois angles d'Euler φ, θ et χ permettent de relier deux référentiels $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$ et $(\hat{\mathbf{x}}', \hat{\mathbf{y}}', \hat{\mathbf{z}}')$.

Cette expression a l'inconvénient de faire intervenir des rotations dont les axes appartiennent à des référentiels différents. Cette difficulté peut cependant être contournée en exprimant, par exemple, chacune des deux rotations $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}'}(\chi)$ et $\mathsf{R}_{\hat{\boldsymbol{\nu}}}(\theta)$ en termes de rotations effectuées par rapport aux axes du référentiel $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$. Pour cela, utilisons la loi de transformation générale d'une matrice — de rotation ici — lors d'un changement de référentiel. En notant $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}\to\hat{\mathbf{n}}'}$ une rotation amenant un axe $\hat{\mathbf{n}}$ sur un axe $\hat{\mathbf{n}}'$ (exercice **7.4**), on a

$$\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}'}(\alpha) = \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}\to\hat{\mathbf{n}}'}\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)\,\mathsf{R}^{-1}_{\hat{\mathbf{n}}\to\hat{\mathbf{n}}'}\,. \tag{7.1.25}$$

Appliquée à la rotation $\mathsf{R}_{\hat{\boldsymbol{\nu}}}(\theta)$, cette règle permet d'écrire

$$\mathsf{R}_{\hat{\boldsymbol{\nu}}}(\theta) = \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}}(\varphi)\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{y}}}(\theta)\,\mathsf{R}^{-1}_{\hat{\mathbf{z}}}(\varphi)\,. \tag{7.1.26}$$

En ce qui concerne la rotation $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}'}(\chi)$, on a :

$$\begin{aligned}\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}'}(\chi) &= \mathsf{R}_{\hat{\boldsymbol{\nu}}}(\theta)\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}}(\chi)\,\mathsf{R}^{-1}_{\hat{\boldsymbol{\nu}}}(\theta)\\ &= \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}}(\varphi)\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{y}}}(\theta)\,\mathsf{R}^{-1}_{\hat{\mathbf{z}}}(\varphi)\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}}(\chi)\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}}(\varphi)\,\mathsf{R}^{-1}_{\hat{\mathbf{y}}}(\theta)\,\mathsf{R}^{-1}_{\hat{\mathbf{z}}}(\varphi)\\ &= \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}}(\varphi)\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{y}}}(\theta)\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}}(\chi)\,\mathsf{R}^{-1}_{\hat{\mathbf{y}}}(\theta)\,\mathsf{R}^{-1}_{\hat{\mathbf{z}}}(\varphi)\,,\end{aligned} \tag{7.1.27}$$

où l'on a utilisé (7.1.26) et le fait que les rotations autour d'un même axe commutent.

En remplaçant, dans l'expression (7.1.24), $\mathsf{R}_{\hat{\boldsymbol{\nu}}}(\theta)$ et $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}'}(\chi)$ par leurs expressions (7.1.26) et (7.1.27), on obtient finalement

$$\mathsf{R}(\varphi,\theta,\chi) = \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}}(\varphi)\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{y}}}(\theta)\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}}(\chi) \tag{7.1.28}$$

qui, de façon remarquable, ne fait plus intervenir que des rotations autour de deux des axes du référentiel initial $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$.

D La non-commutativité des rotations

Les rotations autour d'un même axe, c'est-à-dire toutes les rotations $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$ pour $\hat{\mathbf{n}}$ fixé, α quelconque, forment un sous-groupe de SO(3) qui s'identifie au groupe SO(2) des rotations à deux dimensions (dans le plan perpendiculaire à $\hat{\mathbf{n}}$). Ce sous-groupe apparaît ici dans sa paramétrisation la plus naturelle, fournie par la notion d'angle, dont la propriété essentielle est justement de constituer un paramètre additif pour le groupe des rotations autour d'un axe donné (voir l'exercice **7.5** pour une paramétrisation moins naturelle mais instructive). On a, en effet :

$$\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha') = \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha+\alpha')\,. \tag{7.1.29}$$

Il en résulte, en particulier, que deux rotations autour du même axe commutent :

$$\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha') = \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha')\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)\,. \tag{7.1.30}$$

Mais, si chaque sous-groupe de rotations d'axe fixe est commutatif, il n'en va pas de même pour le groupe dans son ensemble. La composition de deux rotations d'axes différents dépend de l'ordre dans lequel elles sont effectuées :

$$\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}'}(\alpha') \neq \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}'}(\alpha')\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)\,. \tag{7.1.31}$$

Cette non-commutativité du groupe des rotations en est une caractéristique essentielle. Que les produits $\mathsf{R}\mathsf{R}'$ et $\mathsf{R}'\mathsf{R}$ de deux rotations quelconques diffèrent peut encore s'exprimer en disant que la rotation obtenue en effectuant R, suivie de R', puis de l'inverse R^{-1} de la première, puis de R'^{-1}, n'équivaut pas à l'identité :

$$\mathsf{R}'^{-1}\mathsf{R}^{-1}\mathsf{R}'\mathsf{R} = (\mathsf{R}\mathsf{R}')^{-1}\mathsf{R}'\mathsf{R} \neq \mathrm{I} \tag{7.1.32}$$

(alors que, bien entendu, $\mathsf{R}^{-1}\mathsf{R}'^{-1}\mathsf{R}'\mathsf{R} = \mathrm{I}$). Vous pouvez vous en convaincre de façon très simple à l'aide de ce livre, qui, de théorique devient ainsi expérimental ou, plus pratiquement, de tout autre livre (pourquoi pas *Rudiments...*) : posé sur votre bureau, faites-lui subir la rotation combinée $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{y}}}^{-1}(\frac{\pi}{2})\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{x}}}^{-1}(\frac{\pi}{2})\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{y}}}(\frac{\pi}{2})\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{x}}}(\frac{\pi}{2})$ (figure **7.4**, exercice **7.6**). Montrons-le encore par le calcul, sur un exemple simple, qui revêtira une grande importance bientôt. Prenons pour R et R', deux rotations autour de $\hat{\mathbf{x}}$ et $\hat{\mathbf{y}}$ respectivement, d'angles très petits, α et α'. Nous travaillerons au deuxième ordre en α et α'. On a donc, d'après l'exercice **7.1** :

$$\mathsf{R} = \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{x}}}(\alpha) \simeq \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1-\alpha^2/2 & \alpha \\ 0 & -\alpha & 1-\alpha^2/2 \end{pmatrix}, \tag{7.1.33}$$

et

$$\mathsf{R}' = \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{y}}}(\alpha') \simeq \begin{pmatrix} 1-\alpha'^2/2 & 0 & -\alpha' \\ 0 & 1 & 0 \\ \alpha' & 0 & 1-\alpha'^2/2 \end{pmatrix}. \tag{7.1.34}$$

D'où :

$$\mathsf{R}'\mathsf{R} \simeq \begin{pmatrix} 1-\alpha'^2/2 & \alpha'\alpha & -\alpha' \\ 0 & 1-\alpha^2/2 & \alpha \\ \alpha' & -\alpha & 1-\alpha^2/2-\alpha'^2/2 \end{pmatrix}. \tag{7.1.35}$$

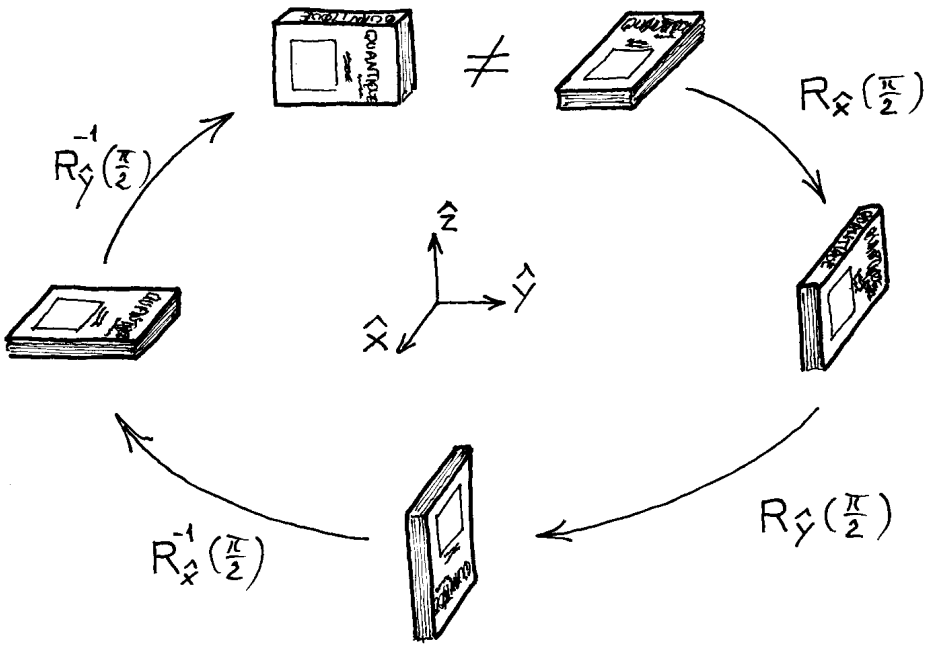


FIG. 7.4 – **La non-commutativité des rotations**
En faisant subir à ce livre des rotations d'un quart de tour vers la droite, puis vers l'arrière, puis vers la gauche, puis vers l'avant, on met en évidence le fait que des rotations d'axes différents ne commutent pas. Notons bien que la première rotation de l'*objet* d'un quart de tour *vers la droite* est équivalente, pour ce qui est de la transformation des coordonnées, à la rotation $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{x}}}(\frac{\pi}{2})$ du *référentiel* d'un quart de tour *vers la gauche*. Il en va de même pour les trois autres rotations.

De même (il suffit de changer les signes de α et α') :

$$\mathsf{R}'^{-1}\,\mathsf{R}^{-1} \simeq \begin{pmatrix} 1-\alpha'^2/2 & \alpha'\alpha & \alpha' \\ 0 & 1-\alpha^2/2 & -\alpha \\ -\alpha' & \alpha & 1-\alpha^2/2-\alpha'^2/2 \end{pmatrix}. \tag{7.1.36}$$

Au second ordre toujours, il vient finalement :

$$\mathsf{R}'^{-1}\,\mathsf{R}^{-1}\,\mathsf{R}'\,\mathsf{R} \sim \begin{pmatrix} 1 & \alpha'\alpha & 0 \\ -\alpha'\alpha & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{7.1.37}$$

On reconnaît, par comparaison avec (7.1.5), une rotation infinitésimale autour de $\hat{\mathbf{z}}$, d'angle $\alpha'\alpha$. On peut donc écrire :

$$\mathsf{R}^{-1}_{\hat{\mathbf{y}}}(\alpha')\,\mathsf{R}^{-1}_{\hat{\mathbf{x}}}(\alpha)\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{y}}}(\alpha')\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{x}}}(\alpha) \sim \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha'\alpha)\,, \qquad \text{pour } \alpha, \alpha' \ll 1, \tag{7.1.38}$$

exprimant ainsi de façon précise la non-commutativité du groupe des rotations, sous une forme que nous utiliserons plus bas.

2 Le moment angulaire

A Le générateur des rotations

L'isotropie de l'espace euclidien que nous venons d'étudier permet d'expliciter l'invariance des lois de la physique par rotation. Dans le cas d'un système quantique, il en résulte, d'après le théorème de Wigner, que toute rotation R est représentée par un opérateur unitaire $U(\mathsf{R})$ dans l'espace de Hilbert des états. Au sous-groupe des rotations $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$ d'angle α autour d'un axe donné $\hat{\mathbf{n}}$ correspond donc une famille d'opérateurs $U\big(\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)\big)$ que nous notons $U_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$. Ces opérateurs forment une représentation du groupe, c'est-à-dire obéissent à la même loi de multiplication (7.1.29) :

$$U_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)\,U_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha') = U_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha+\alpha')\,. \tag{7.2.1}$$

Comme dans le cas des translations de temps ou d'espace (voir chapitre 3, section 2B et chapitre 4, section 1B), il en résulte l'existence d'un opérateur hermitique J_n dans l'espace des états. C'est le "générateur des rotations autour de $\hat{\mathbf{n}}$", tel que

$$U_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha) = \exp(iJ_n\alpha)\,. \tag{7.2.2}$$

B Interprétation physique

Considérons un état propre de l'opérateur J_n, de valeur propre μ, représenté par le vecteur $|\mu\rangle$:

$$J_n|\mu\rangle = \mu|\mu\rangle\,. \tag{7.2.3}$$

Sous l'effet d'une rotation d'angle α autour de $\hat{\mathbf{n}}$, ce vecteur d'état se transforme en

$$\begin{aligned} U_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)\,|\mu\rangle &= \exp(iJ_n\alpha)\,|\mu\rangle \\ &= e^{i\mu\alpha}|\mu\rangle\,. \end{aligned} \tag{7.2.4}$$

Le vecteur n'est modifié que par un facteur de phase, et représente ainsi le même état physique. Les états propres de J_n sont donc *invariants par rotation* (autour de $\hat{\mathbf{n}}$). Considérons maintenant un état propre de la direction, c'est à dire un état caractérisé par une direction spatiale bien déterminée, repérée, par rapport à l'axe $\hat{\mathbf{n}}$, par les angles θ et φ usuels. Nous intéressant ici aux seules rotations autour de l'axe $\hat{\mathbf{n}}$, qui n'agissent que sur l'angle azimutal φ, il nous suffira de noter $|\varphi\rangle$ l'état propre considéré. L'état $|\varphi\rangle$ peut évidemment être obtenu en opérant une rotation du référentiel d'angle $-\varphi$ à partir de l'état $|0\rangle$ correspondant à la direction de référence :

$$|\varphi\rangle = U_{\hat{\mathbf{n}}}(-\varphi)\,|0\rangle\,. \tag{7.2.5}$$

Intéressons-nous à l'amplitude de transition $\langle\varphi|\mu\rangle$ d'un état propre de J_n vers un état propre de la direction, $|\varphi\rangle$. Il résulte de (7.2.5) l'expression

$$\begin{aligned}\langle\varphi|\mu\rangle &= \langle 0|\,U^\dagger_{\hat{\mathbf{n}}}(-\varphi)\,|\mu\rangle = \langle 0|\,U_{\hat{\mathbf{n}}}(\varphi)\,|\mu\rangle \\ &= e^{i\mu\varphi}\langle 0|\mu\rangle\,,\end{aligned} \tag{7.2.6}$$

d'après (7.2.4). (Nous avons aussi utilisé l'unitarité de U.) Les amplitudes $\langle\varphi|\mu\rangle$ présentent donc une dépendance harmonique par rapport à l'angle φ, de "pulsation angulaire" μ. D'après le point de vue heuristique développé dans *Rudiments*, chapitre 2, section 3D, et comme dans le cas de la quantité de mouvement, chapitre 4, section 1B, cette dépendance harmonique caractérise les états propres du moment angulaire (dans la direction $\hat{\mathbf{n}}$). La valeur μ de la pulsation angulaire s'identifie, au facteur $\hbar$ près, à la valeur propre de l'opérateur J_n. Cet opérateur, dont l'état $|\mu\rangle$ est état propre, apparaît ainsi comme l'opérateur hermitique représentant la propriété physique "moment angulaire". Nous dirons, plus brièvement, que J_n "est" le moment angulaire du système dans la direction $\hat{\mathbf{n}}$.

En se reportant à *Rudiments*, chapitre 1, section 2B et chapitre 2, section 3D, on se rappellera que le moment angulaire a les dimensions d'une action, et que, comme déjà plus haut pour le hamiltonien H et la quantité de mouvement P, la constante de Planck doit être sous-entendue en dénominateur de l'argument de l'exponentielle dans (7.2.2).

Aux trois axes $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$ d'un référentiel orthonormé correspondent trois sous-groupes particuliers, et donc trois générateurs particuliers J_x, J_y, J_z :

$$\begin{cases} U_{\hat{\mathbf{x}}}(\alpha) = \exp(iJ_x\alpha)\,, \\ U_{\hat{\mathbf{y}}}(\alpha) = \exp(iJ_y\alpha)\,, \\ U_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha) = \exp(iJ_z\alpha)\,. \end{cases} \tag{7.2.7}$$

Il est naturel de considérer J_x, J_y, J_z comme les "composantes" d'un "vecteur" $\mathbf{J}$. On parle d'*opérateur vectoriel* ; cette notion sera plus précisément définie bientôt (section 3B). De même, alors que J_x, J_y, J_z sont les composantes de $\mathbf{J}$ sur les axes $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$, $\hat{\mathbf{z}}$, soit

$$J_x = \mathbf{J}\cdot\hat{\mathbf{x}}\,, \qquad J_y = \mathbf{J}\cdot\hat{\mathbf{y}}\,, \qquad J_z = \mathbf{J}\cdot\hat{\mathbf{z}}\,, \tag{7.2.8}$$

le moment angulaire J_n est la composante de $\mathbf{J}$ sur l'axe $\hat{\mathbf{n}}$, soit

$$J_n = \mathbf{J}\cdot\hat{\mathbf{n}}\,, \tag{7.2.9}$$

où cette expression désigne la combinaison linéaire

$$J_n := J_x n_x + J_y n_y + J_z n_z \tag{7.2.10}$$

des opérateurs J_x, J_y, J_z affectés des coefficients numériques n_x, n_y, n_z.

Notons enfin que l'opérateur unitaire représentant une rotation exprimée en fonction de ses angles d'Euler φ, θ, χ s'écrit, d'après (7.1.28) :

$$U(\varphi,\theta,\chi) = \exp(iJ_z\varphi)\exp(iJ_y\theta)\exp(iJ_z\chi)\,. \tag{7.2.11}$$

C Les relations de commutation du moment angulaire

Nous abordons maintenant un aspect crucial de la théorie quantique du moment angulaire : le caractère non-commutatif de ses composantes, qui différencie le moment angulaire d'autres opérateurs vectoriels, comme la position ou la quantité de mouvement, et fait toute la complexité — et l'intérêt — du présent chapitre. Ce caractère est directement lié aux propriétés du groupe des rotations, et, précisément, à sa non-commutativité que nous avons explicitée (section 1D). En effet, dire des opérateurs $U_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$ qu'ils forment une représentation du groupe des rotations veut dire que si la loi de composition du groupe (la multiplication des matrices orthogonales) s'écrit

$$\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}_1}(\alpha_1)\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}_2}(\alpha_2) = \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}_3}(\alpha_3) \tag{7.2.12}$$

(où les paramètres $(\hat{\mathbf{n}}_3,\alpha_3)$ dépendent des paramètres $(\hat{\mathbf{n}}_1,\alpha_1)$ et $(\hat{\mathbf{n}}_2,\alpha_2)$), la multiplication des opérateurs correspondants doit avoir la même forme :

$$U_{\hat{\mathbf{n}}_1}(\alpha_1)\,U_{\hat{\mathbf{n}}_2}(\alpha_2) = U_{\hat{\mathbf{n}}_3}(\alpha_3)\,. \tag{7.2.13}$$

En particulier, à deux matrices $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}_1}(\alpha_1)$ et $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}_2}(\alpha_2)$ qui ne commutent pas, correspondent deux opérateurs $U_{\hat{\mathbf{n}}_1}(\alpha_1)$ et $U_{\hat{\mathbf{n}}_2}(\alpha_2)$ qui ne commutent pas. Les générateurs J_{n_1} et J_{n_2} de ces deux opérateurs, composantes du moment angulaire, ne peuvent donc pas commuter. Pour expliciter leurs relations de commutation, considérons des rotations infinitésimales autour des axes $\hat{\mathbf{x}}$ et $\hat{\mathbf{y}}$ comme nous l'avons fait dans la section 1D. À la relation (7.1.38) correspond ainsi directement la relation opératorielle

$$U^{-1}_{\hat{\mathbf{y}}}(\alpha')\,U^{-1}_{\hat{\mathbf{x}}}(\alpha)\,U_{\hat{\mathbf{y}}}(\alpha')\,U_{\hat{\mathbf{x}}}(\alpha) \sim U_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha'\alpha)\,, \qquad \alpha,\alpha' \ll 1\,, \tag{7.2.14}$$

qui s'explicite en terme des générateurs :

$$\exp(-iJ_y\alpha')\,\exp(-iJ_x\alpha)\,\exp(iJ_y\alpha')\,\exp(iJ_x\alpha) \sim \exp(iJ_z\alpha'\alpha)\,. \tag{7.2.15}$$

Nous développons cette expression en série entière de α et α' en prenant bien soin de garder tous les termes d'ordre deux. Le premier membre s'écrit :

$$\begin{aligned}
&\big(I - iJ_y\alpha' - \tfrac{1}{2}J_y^2\alpha'^2 + \cdots\big)\big(I - iJ_x\alpha - \tfrac{1}{2}J_x^2\alpha^2 + \cdots\big)\big(\alpha' \to -\alpha'\big)\big(\alpha \to -\alpha\big)\\
&\quad = \big(I - iJ_x\alpha - iJ_y\alpha' - \tfrac{1}{2}J_x^2\alpha^2 - J_yJ_x\alpha\alpha' - \tfrac{1}{2}J_y^2\alpha'^2 + \cdots\big)\big(\alpha \to -\alpha,\ \alpha' \to -\alpha'\big)\\
&\quad = I + (J_x\alpha + J_y\alpha')^2 - 2\big(\tfrac{1}{2}J_x^2\alpha^2 - J_yJ_x\alpha\alpha' + \tfrac{1}{2}J_y^2\alpha'^2\big) + \cdots\\
&\quad = I + (J_xJ_y - J_yJ_x)\alpha\alpha' + \cdots\,.
\end{aligned} \tag{7.2.16}$$

Quand au second, il donne tout simplement :

$$I + iJ_z\alpha\alpha' + \cdots \,. \tag{7.2.17}$$

L'identification de ces deux résultats, (7.2.16) et (7.2.17), à l'ordre le plus bas non trivial (c'est-à-dire au second) conduit directement à la relation de commutation remarquable :

$$J_xJ_y - J_yJ_x = iJ_z \,. \tag{7.2.18}$$

On aurait bien entendu un résultat analogue pour les autres couples de composantes, de telle façon que, par permutation circulaire, on peut écrire l'ensemble des relations de commutation des composantes du moment angulaire suivant :

$$\begin{cases} [J_x, J_y] = iJ_z \,, \\ [J_y, J_z] = iJ_x \,, \\ [J_z, J_x] = iJ_y \,. \end{cases} \tag{7.2.19}$$

Il est facile, et important, de rétablir la constante de Planck dans ces expressions (exercice **7.8**). La théorie mathématique des groupes continus différentiables, dits groupes de Lie, permet de montrer que la validité des relations de commutation (7.2.19) est non seulement nécessaire mais suffisante pour que les opérateurs unitaires U engendrés par les composantes du moment angulaire aient les "bonnes" propriétés de multiplication (7.2.13). Il est intéressant enfin d'établir les relations de commutation entre deux composantes quelconques du moment angulaire (exercice **7.9**). Remarquons que les relations de commutation (7.2.19) peuvent s'écrire symboliquement

$$\mathbf{J} \wedge \mathbf{J} = i\mathbf{J} \,, \tag{7.2.20}$$

mettant bien en évidence que $\mathbf{J}$ n'est pas un vecteur ordinaire. On peut aller jusqu'à interpréter cette relation (7.2.20) comme indiquant que, en un certain sens, "le vecteur $\mathbf{J}$ n'est pas parallèle à lui-même" (en notant bien que cet écart à l'auto-parallélisme est... imaginaire), ce qui est une façon d'exprimer l'impossibilité d'attribuer une direction déterminée à $\mathbf{J}$. De fait, la signification physique essentielle des relations de commutation (7.2.19) est d'indiquer la non-compatibilité de composantes différentes du moment angulaire : il n'existe pas d'état propre commun à deux de ces composantes. Des relations (7.2.19), on peut tirer en utilisant la méthode générale du chapitre 1, section 7, des inégalités de Heisenberg telles que :

$$\Delta J_x \, \Delta J_y \geq \tfrac{1}{2} \big| \langle J_z \rangle \big| \,, \tag{7.2.21}$$

qui confirment et établissent rigoureusement les inégalités de Heisenberg heuristiques suggérées par notre discussion élémentaire du moment angulaire dans *Rudiments*, chapitre 3, section 2C. Conformément à cette discussion aussi, il est aisé d'établir maintenant, à partir des relations de commutation (7.2.19) que le module du moment angulaire, ou plutôt son carré, l'opérateur

$$J^2 := J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \,, \tag{7.2.22}$$

commute avec toutes ses composantes (exercice **7.10**) :

$$[J_n, J^2] = 0 \,. \tag{7.2.23}$$

Le module du moment angulaire est donc une grandeur physique compatible avec n'importe quelle des composantes dudit moment.

3 Rotation des grandeurs physiques

La structure euclidienne de l'espace, telle que la traduit le groupe des rotations, fonde l'importance de certaines grandeurs physiques qui se transforment de façon caractéristique par rotation. Les deux cas les plus simples, et les plus importants, sont ceux des grandeurs scalaires et vectorielles.

A Scalaires

Une grandeur scalaire est, par définition une grandeur invariante par rotation, c'est-à-dire indépendante de l'orientation du référentiel. En physique classique, des exemples en sont la masse d'une particule, ou son énergie. Comment se traduit, pour une grandeur quantique, c'est-à-dire représentée par un opérateur hermitique, soit A, son caractère scalaire ? Suivant une idée déjà utilisée pour les translations d'espace (chapitre 4, section 2A) ou les transformations de Galilée (chapitre 5, section 2A), nous demandons que la valeur moyenne de la grandeur quantique ait la propriété de transformation classique. Ici donc, nous exigerons que la valeur moyenne de A dans un état quelconque soit invariante par rotation du référentiel dans lequel l'état est repéré. Soit v le vecteur d'état, dans un certain référentiel, conduisant à la valeur moyenne

$$\langle A\rangle_v = \langle v|A|v\rangle \,. \tag{7.3.1}$$

Si une rotation $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\theta)$ transforme le référentiel, l'état est maintenant représenté par le vecteur v' :

$$|v'\rangle = U_{\hat{\mathbf{n}}}(\theta)|v\rangle \,, \tag{7.3.2}$$

obtenu par l'action de l'opérateur unitaire de rotation. La valeur moyenne de A est alors

$$\begin{aligned}\langle A\rangle_{v'} &= \langle v'|A|v'\rangle \\ &= \langle v|U_{\hat{\mathbf{n}}}^{-1}(\alpha)\, A\, U_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)|v\rangle \,.\end{aligned} \tag{7.3.3}$$

Nous exigeons l'invariance de $\langle A\rangle$, soit :

$$\langle v|A|v\rangle = \langle v|U_{\hat{\mathbf{n}}}^{-1}(\alpha)\, A\, U_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)|v\rangle \,. \tag{7.3.4}$$

Cette égalité devant valoir pour tout vecteur d'état de départ v, nous obtenons une expression opératorielle de l'invariance de A :

$$A = U_{\hat{\mathbf{n}}}^{-1}(\alpha)\, A\, U_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha) \,. \tag{7.3.5}$$

À son tour, cette relation doit être vraie pour tout angle α. Pour une rotation infinitésimale, on a au premier ordre :

$$U_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha) = I + iJ_n\alpha + \cdots \,, \tag{7.3.6}$$

de sorte que la condition d'invariance (7.3.5) s'écrit :

$$\begin{aligned}A &= (I - iJ_n\alpha + \cdots)\, A\, (I + iJ_n\alpha + \cdots) \\ &= A - i[J_n, A]\alpha + \cdots \,.\end{aligned} \tag{7.3.7}$$

On en déduit immédiatement :

$$[J_n, A] = 0\,. \tag{7.3.8}$$

Il est facile de montrer que cette condition, nécessaire, est aussi suffisante. Nous avons donc montré qu'une grandeur physique invariante par rotation autour de $\hat{\mathbf{n}}$ commute avec la composante correspondante du moment angulaire. Une grandeur scalaire est invariante par rotation autour de tout axe et commute avec toutes les composantes du moment angulaire. D'après (7.2.9), il suffit qu'elle commute avec ses trois composantes cartésiennes (ou même avec deux d'entre elles, voir exercice **7.11**) :

$$\begin{cases} [J_x, A] = 0\,, \\ [J_y, A] = 0\,, \\ [J_z, A] = 0\,. \end{cases} \tag{7.3.9}$$

On peut convenir d'adopter l'écriture condensée

$$[\mathbf{J}, A] = 0\,, \tag{7.3.10}$$

où l'on doit entendre que cette équation vaut pour toute composante du vecteur (de l'opérateur vectoriel) $\mathbf{J}$.

B Vecteurs

La notion de vecteur est introduite pour décrire des grandeurs caractérisées par leur directivité spatiale. En physique classique, de telles grandeurs sont numériques : les vecteurs position $\mathbf{r}$, quantité de mouvement $\mathbf{p}$, moment angulaire $\mathbf{j}$, etc. sont définis par leur orientation et leur module, spécifiés par des nombres réels. La directivité, propriété caractéristique d'un vecteur, peut être formulée en termes suffisamment généraux pour permettre l'extension de la notion de vecteur à des grandeurs non numériques, ce qui est nécessaire en théorie quantique. Cette directivité indique immédiatement la façon dont la description d'un vecteur par rapport à un référentiel se transforme lors d'une rotation spatiale. Quelle que soit en effet la nature physique du vecteur, ses propriétés de transformation ne tiennent qu'à la relation purement géométrique entre ses composantes avant et après la rotation du référentiel utilisé pour le repérer. Tous les vecteurs se transforment donc de la même façon, c'est-à-dire comme l'un d'entre eux. Le vecteur géométrique de position $\mathbf{r}$ peut-être pris comme prototype. Sous une rotation $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$, les composantes de n'importe quel vecteur $\mathbf{a}$ obéissent à la même transformation linéaire que $\mathbf{r}$ (voir (7.1.8)) :

$$\mathbf{a}' = \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)\,\mathbf{a}\,, \tag{7.3.11}$$

où — convention commode — nous entendons désormais, et sauf mention contraire, par $\mathbf{a}$ et $\mathbf{a}'$ les colonnes des composantes du vecteur $\mathbf{a}$ dans le premier référentiel et dans le référentiel tourné respectivement. À l'inverse, on peut prendre (7.3.11) pour définition, et appeler *vecteur* tout élément d'un espace... vectoriel à trois dimensions se transformant par rotation suivant (7.3.11). Un vecteur n'est donc pas n'importe quelle grandeur caractérisée par un triplet de nombres : il faut que ces trois nombres se transforment selon (7.3.11). Ainsi, la grandeur triple caractérisée en tout point de l'atmosphère par la pression, la température

et la déclinaison magnétique n'est évidemment pas un vecteur ! Un exemple moins scandaleux est fourni par le triplet $(x, y^2/z, \sqrt{x^2+y^2+z^2})$ où (x, y, z) sont les composantes d'un vecteur position $\mathbf{r}$.

La relation de définition (7.3.11) peut maintenant s'étendre à des grandeurs non-numériques. On appellera *opérateur vectoriel* une grandeur $\mathbf{A}$ obéissant à la même loi de transformation par rotation :

$$\mathbf{A}' = \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)\,\mathbf{A}\,. \tag{7.3.12}$$

Ici les composantes de $\mathbf{A}$, soit (A_x, A_y, A_z) dans une base orthonormée, sont des opérateurs dans un certain espace de Hilbert. Nous connaissons déjà de tels opérateurs vectoriels : les opérateurs position $\mathbf{R}$ et quantité de mouvement $\mathbf{P}$. En théorie quantique, l'invariance par rotation entraîne l'existence d'une représentation unitaire du groupe des rotations dans l'espace des états. Nous avons vu plusieurs fois comment se transforment les grandeurs physiques : en les "prenant en sandwich" entre deux opérateurs unitaires. Donc, pour un opérateur vectoriel, comme pour n'importe quelle grandeur :

$$\mathbf{A}' = U^{-1}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)\,\mathbf{A}\,U_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)\,. \tag{7.3.13}$$

Une grandeur physique (opérateur) vectorielle obéit donc, en théorie quantique, à la relation :

$$U^{-1}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)\,\mathbf{A}\,U_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha) = \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)\,\mathbf{A}\,. \tag{7.3.14}$$

On aurait pu aboutir aussi bien à cette relation en exigeant que la valeur moyenne de $\mathbf{A}$ se transforme comme un vecteur classique (exercice **7.12**). Attention : dans cette expression figurent à gauche des produits d'opérateurs dans l'espace de Hilbert, à droite l'action dans l'espace euclidien de la matrice 3×3 $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$ sur l'opérateur vectoriel $\mathbf{A}$. Ainsi, pour une rotation autour de l'axe $\hat{\mathbf{z}}$:

$$\begin{cases} U^{-1}_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha)\,A_x\,U_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha) = \quad \cos\alpha\,A_x + \sin\alpha\,A_y\,, \\ U^{-1}_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha)\,A_y\,U_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha) = -\sin\alpha\,A_x + \cos\alpha\,A_y\,, \\ U^{-1}_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha)\,A_z\,U_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha) = \quad A_z\,. \end{cases} \tag{7.3.15}$$

Utilisant l'expression de $U_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha)$ en fonction du moment angulaire,

$$U_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha) = \exp(iJ_z\alpha)\,, \tag{7.3.16}$$

nous pouvons considérer les relations (7.3.15) pour une rotation infinitésimale. Ne gardant que les termes du premier ordre, il vient :

$$\begin{cases} (I - iJ_z\,\alpha + \cdots)\,A_x\,(I + iJ_z\,\alpha + \cdots) = A_x + \alpha\,A_y + \cdots\,, \\ (I - iJ_z\,\alpha + \cdots)\,A_y\,(I + iJ_z\,\alpha + \cdots) = -\alpha\,A_x + A_y + \cdots\,, \\ (I - iJ_z\,\alpha + \cdots)\,A_z\,(I + iJ_z\,\alpha + \cdots) = A_z\,, \end{cases} \tag{7.3.17}$$

soit encore

$$\begin{cases} [J_z, A_x] = iA_y\,, \\ [J_z, A_y] = -iA_x\,, \\ [J_z, A_z] = 0\,. \end{cases} \tag{7.3.18}$$

Comme nous l'avons vu souvent maintenant, ce sont les relations de commutation d'une grandeur physique (ici : un vecteur) avec le générateur (ici : le

moment angulaire suivant $\hat{\mathbf{z}}$, soit J_z) qui expriment ses propriétés de transformation (ici : par rotation autour de $\hat{\mathbf{z}}$). Des relations de commutation analogues valent, bien sûr, pour les composantes J_x et J_y ; par simple permutation circulaire on obtient :

$$\begin{cases} [J_x, A_x] = 0 \,, \\ [J_x, A_y] = iA_z \,, \\ [J_x, A_z] = -iA_y \,; \end{cases} \tag{7.3.19}$$

$$\begin{cases} [J_y, A_x] = -iA_z \,, \\ [J_y, A_y] = 0 \,, \\ [J_y, A_z] = iA_x \,. \end{cases} \tag{7.3.20}$$

En indiçant les composantes par $(1, 2, 3)$ plutôt que $(x, y, z,)$, on peut réécrire les neuf équations (7.3.18) à (7.3.20) au moyen du symbole de Levi-Civita et de la convention d'Einstein, exercice **1.21**, sous la forme unique

$$[J_k, A_l] = i\varepsilon_{klm} A_m \,. \tag{7.3.21}$$

Plus généralement, on peut à présent utiliser ces équations pour obtenir les relations de commutation d'une composante J_n arbitraire (7.2.10) avec l'opérateur vectoriel $\mathbf{A} = A_x\hat{\mathbf{x}} + A_y\hat{\mathbf{y}} + A_z\hat{\mathbf{z}}$, qui peuvent s'écrire sous la forme compacte :

$$[J_n, \mathbf{A}] = i\,\mathbf{A} \wedge \hat{\mathbf{n}} \,. \tag{7.3.22}$$

Nous pouvons vérifier la cohérence de ces relations en montrant que, conformément au bon sens, le module d'une grandeur vectorielle, dont le carré est défini par

$$A^2 := \mathbf{A} \cdot \mathbf{A} = A_x^2 + A_y^2 + A_z^2 \,, \tag{7.3.23}$$

est une grandeur scalaire. Calculons par exemple le commutateur :

$$\begin{aligned} [J_x, A^2] &= [J_x, A_x^2] + [J_x, A_y^2] + [J_x, A_z^2] \\ &= A_x\,[J_x, A_x] + [J_x, A_x]\,A_x + (A_x \to A_y) + (A_x \to A_z) \,, \end{aligned} \tag{7.3.24}$$

où l'on a utilisé la propriété (1.6.14) des commutateurs. D'après les relations (7.3.19), on a alors :

$$[J_x, A^2] = 0 + 0 + A_y\,(i\,A_z) + (i\,A_z)\,A_y + A_z\,(-i\,A_y) + (-i\,A_y)\,A_z \,, \tag{7.3.25}$$

soit

$$[J_x, A^2] = 0 \,. \tag{7.3.26}$$

Il en va de même évidemment pour les composantes J_y et J_z. On pourrait aussi bien démontrer en général à partir de (7.3.22) que

$$[J_n, A^2] = 0 \,. \tag{7.3.27}$$

Conformément à (7.3.8) ou (7.3.9), on voit que A^2 est bien une grandeur scalaire. On aurait un résultat analogue pour le produit scalaire de deux grandeurs vectorielles. De même, la notion de produit vectoriel s'étend sans peine aux opérateurs vectoriels (exercice **7.13**).

Un cas particulier d'opérateur vectoriel revêt une importance capitale pour ce chapitre : c'est le moment angulaire $\mathbf{J}$ lui-même. En effet, il est aisé de voir

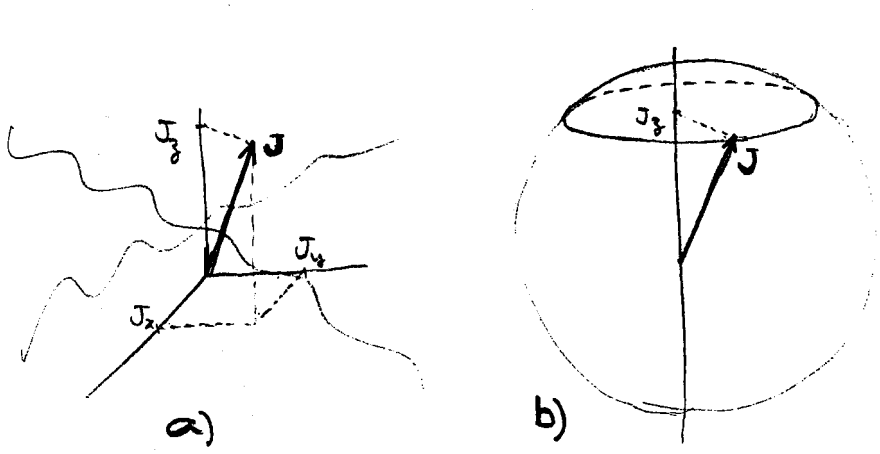


FIG. 7.5 – **La diagonalisation du moment angulaire**
L'incompatibilité des composantes du moment angulaire **J** interdit de leur trouver un ensemble complet d'états propres communs, états pour lesquels le vecteur **J** serait bien déterminé (a). On peut par contre diagonaliser simultanément J_z et J^2, autrement dit, trouver un ensemble complet d'états pour lesquels le vecteur **J** est déterminé en module et en composante sur $\hat{\mathbf{z}}$ par un cercle de latitude constante, c'est-à-dire un "parallèle" (b).

que les relations de commutation de ses composantes (7.2.19) ne sont autres que les relations de commutation (7.3.18) à (7.3.20) caractéristiques d'un vecteur, dans le cas particulier où l'on pose $\mathbf{A} = \mathbf{J}$. Comme annoncé, et attendu, le moment angulaire est bien une grandeur (un opérateur) vectorielle. C'est cette affirmation, désormais étayée, qui justifie les écritures (7.2.8) et (7.2.9). Une importante conséquence de ce fait est que le module de **J** est un scalaire et, à ce titre, commute avec toutes ses composantes comme nous l'avons déjà vu : la relation (7.2.23) est un cas particulier de (7.3.27).

Nous montrerons plus loin (section 4D) comment les notions d'opérateurs scalaire et vectoriel se généralisent.

4 Diagonalisation du moment angulaire

Nous allons maintenant tirer les conséquences de l'incompatibilité des composantes du moment angulaire, qui interdit évidemment de diagonaliser ces trois opérateurs à la fois, ou même deux d'entre eux seulement (voir exercices **7.14** et **7.15**). On ne peut donc s'intéresser qu'à l'un d'entre eux, disons J_z, pour chercher ses états et valeurs propres. Cependant, J^2 commutant avec J_z, on peut diagonaliser simultanément ces opérateurs, et obtenir ainsi des états ayant une composante et le module du moment angulaire bien déterminés (figure **7.5**). C'est la recherche de ces états et valeurs propres communs à J^2 et J_z que l'on appellera ici, par souci de brièveté, "diagonalisation du moment angulaire".

A Redéfinitions et notations

Soit $|\kappa, m\rangle$ un vecteur normé représentant un tel état propre, κ étant la valeur propre de J^2 et m celle de J_z :

$$\begin{cases} J^2|\kappa, m\rangle = \kappa|\kappa, m\rangle \,, \\ J_z|\kappa, m\rangle = m|\kappa, m\rangle \,. \end{cases} \tag{7.4.1}$$

Les relations de commutation (7.2.19), qui définissent la structure algébrique des opérateurs J_x, J_y, J_z (et J^2), imposent aux valeurs propres κ et m des contraintes que nous allons explorer. Il est utile à cet effet d'introduire les opérateurs

$$\begin{cases} J_+ := J_x + iJ_y \,, \\ J_- := J_x - iJ_y \,. \end{cases} \tag{7.4.2}$$

Ces opérateurs ne sont pas hermitiques, mais adjoints l'un de l'autre :

$$J_+ = (J_-)^\dagger \,, \qquad J_- = (J_+)^\dagger \,. \tag{7.4.3}$$

Il est coutumier d'introduire ici la notation

$$J_0 := J_z \,, \tag{7.4.4}$$

dont nous allons comprendre le sens. Les relations de commutation entre les opérateurs J_+, J_- et J_0 se déduisent immédiatement de (7.2.19) :

$$\begin{aligned} \big[J_0, J_\pm\big] &= \big[J_z, J_x \pm iJ_y\big] \\ &= iJ_y \pm i(-iJ_x) \,. \end{aligned} \tag{7.4.5}$$

De même,

$$\begin{aligned} \big[J_+, J_-\big] &= \big[J_x + iJ_y, J_x - iJ_y\big] \\ &= -2i\,\big[J_x, J_y\big] \,, \end{aligned} \tag{7.4.6}$$

soit enfin :

$$\begin{cases} \big[J_0, J_\pm\big] = \pm J_\pm \,, \\ \big[J_+, J_-\big] = 2\,J_0 \,. \end{cases} \tag{7.4.7}$$

Le jeu des indices "+", "−", et "0" justifie la notation (7.4.4), puisqu'il suffit d'ajouter les indices de deux des opérateurs pour connaître celui de l'opérateur qui résulte de leur commutation. Reste encore à exprimer le module J^2 à l'aide des nouvelles composantes. Puisque

$$\begin{cases} J_x = \frac{1}{2}(J_+ + J_-) \,, \\ J_y = \frac{1}{2i}(J_+ - J_-) \,, \\ J_z = J_0 \,, \end{cases} \tag{7.4.8}$$

il vient

$$\begin{aligned} J^2 &= J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \\ &= \tfrac{1}{4}\big(J_+^2 + J_+J_- + J_-J_+ + J_-^2\big) - \tfrac{1}{4}\big(J_+^2 - J_+J_- - J_-J_+ + J_-^2\big) + J_0^2 \end{aligned} \tag{7.4.9}$$

(attention à la non-commutation de J_+ et J_- !), soit :

$$J^2 = \tfrac{1}{2}(J_+J_- + J_-J_+) + J_0^2 \,. \tag{7.4.10}$$

Cette expression, en utilisant la relation de commutation (7.4.7), peut encore s'écrire sous les deux formes :

$$\begin{aligned} J^2 &= J_+J_- + J_0^2 - J_0 \,, \\ &= J_-J_+ + J_0^2 + J_0 \,. \end{aligned} \tag{7.4.11}$$

Naturellement, J^2 commute avec les composantes $J_\pm$ et J_0 comme avec J_x, J_y et J_z :

$$\begin{cases} [J^2, J_\pm] = 0 \,, \\ [J^2, J_0] = 0 \,. \end{cases} \tag{7.4.12}$$

B L'escalade des valeurs propres

Considérons maintenant le vecteur $J_+|\kappa, m\rangle$. Il est commode de lui affecter un symbole :

$$|+;\kappa, m\rangle \coloneqq J_+|\kappa, m\rangle \,. \tag{7.4.13}$$

Ce vecteur est aussi vecteur propre de J^2 et J_0. En effet :

$$\begin{aligned} J^2|+;\kappa, m\rangle &= J^2J_+|\kappa, m\rangle \\ &= J_+J^2|\kappa, m\rangle = \kappa J_+|\kappa, m\rangle \\ &= \kappa|+;\kappa, m\rangle \,, \end{aligned} \tag{7.4.14}$$

puisque J^2 et J_+ commutent. Plus subtilement :

$$\begin{aligned} J_0|+;\kappa, m\rangle &= J_0J_+|\kappa, m\rangle \\ &= (J_+J_0 + J_+)|\kappa, m\rangle = (m+1)J_+|\kappa, m\rangle \\ &= (m+1)|+;\kappa, m\rangle \,. \end{aligned} \tag{7.4.15}$$

Le vecteur $|+;\kappa, m\rangle$ apparaît donc comme vecteur propre de J^2 de valeur propre κ, et de J_0, de valeur propre $(m+1)$. L'opérateur J_+ a donc pour effet sur un vecteur propre de J^2 et J_0 de donner un nouveau vecteur propre des mêmes opérateurs ; la valeur propre de J^2 est inchangée, mais celle de J_0 est augmentée d'une unité. Il en résulte que si J_0 possède une valeur propre m_0, il possède également la valeur propre (m_0+1) et, en itérant, (m_0+2), etc., sauf si dans la séquence, l'un des vecteurs $|+;\kappa, m\rangle$ successifs s'annule, ce qui met un terme au processus. Pour étudier cette question, calculons la norme du vecteur $|+;\kappa, m\rangle$:

$$\begin{aligned} N_+^2(\kappa, m) &\coloneqq \langle +;\kappa, m|+;\kappa, m\rangle \\ &= \langle \kappa, m|J_-J_+|\kappa, m\rangle \,, \end{aligned} \tag{7.4.16}$$

où nous avons utilisé (7.4.3). Nous avons implicitement supposé $N_+(\kappa, m)$ réel. D'après (7.4.11) :

$$N_+^2(\kappa, m) = \langle \kappa, m|(J^2 - J_0^2 - J_0)|\kappa, m\rangle \,, \tag{7.4.17}$$

soit encore, puisque $|\kappa, m\rangle$ est vecteur propre normé de J^2, J_0 (et de J_0^2) :

$$N_+^2(\kappa, m) = \kappa - m(m+1) \,. \tag{7.4.18}$$

Il résulte immédiatement de cette équation que, pour une valeur donnée de κ, le processus d'escalade à partir d'une valeur particulière de m par application répétée de J_+ *doit* s'arrêter. En effet, partons d'une certaine valeur m_0, telle que $N_+^2(\kappa, m_0) > 0$ comme il convient pour un "bon" vecteur $|\kappa, m_0\rangle$. Le trinôme en m, au second membre de (7.4.18), n'est positif que pour des valeurs de m comprises entre ses deux racines. Par application répétée de J_+, m croît par pas entiers à partir de m_0 ; qu'il dépasse la racine supérieure et l'on aura $N_+^2(\kappa, m) < 0$, ce qui est impossible. La seule échappatoire est que cette racine soit précisément l'une des valeurs propres, notée m', telle que

$$N_+^2(\kappa, m') = \kappa - m'(m'+1) = 0\,. \tag{7.4.19}$$

Dès lors

$$|+;\kappa, m'\rangle = J_+|\kappa, m'\rangle = 0\,, \tag{7.4.20}$$

et l'application subséquente de J_+ ne conduit à aucun nouveau vecteur propre : $|\kappa, m'\rangle$ est le "plus haut" des vecteurs $|\kappa, m\rangle$ et m' la plus grande des valeurs propres.

Le même raisonnement peut être conduit à partir du vecteur

$$|-;\kappa, m\rangle := J_-|\kappa, m\rangle\,. \tag{7.4.21}$$

Ce vecteur est également vecteur propre de J^2 et J_0 :

$$\begin{cases} J^2|-;\kappa, m\rangle = \kappa|-;\kappa, m\rangle\,, \\ J_0|-;\kappa, m\rangle = (m-1)|-;\kappa, m\rangle\,, \end{cases} \tag{7.4.22}$$

et J_- fait descendre par crans entiers la valeur propre de J_0. On calcule également :

$$N_-^2(\kappa, m) := \langle -;\kappa, m|-;\kappa, m\rangle\,, \tag{7.4.23}$$

pour obtenir

$$N_-^2(\kappa, m) = \kappa - m(m-1)\,, \tag{7.4.24}$$

où $N_-(\kappa, m)$ est réel comme $N_+(\kappa, m)$ plus haut. Si l'on étudie la variation de $N_-^2(\kappa, m)$ avec m en descendant à partir d'une valeur m_0 quelconque, cette expression entraîne, comme ci-dessus, l'existence d'une valeur minimale pour m, notée m'', telle que

$$N_-^2(\kappa, m'') = \kappa - m''(m''-1) = 0\,. \tag{7.4.25}$$

Comparant les deux relations (7.4.19) et (7.4.25), on voit que

$$\kappa = m'(m'+1) = m''(m''-1)\,, \tag{7.4.26}$$

soit

$$(m'+m'')(m'-m''+1) = 0\,. \tag{7.4.27}$$

Le deuxième facteur est évidemment positif puisque $m' \geq m''$, d'où

$$m' + m'' = 0\,. \tag{7.4.28}$$

On pose

$$\begin{cases} m' = j\,, \\ m'' = -j\,, \end{cases} \tag{7.4.29}$$

où j est un nombre positif ou nul. Enfin, les valeurs successives de m étant séparées par l'unité, deux valeurs quelconques diffèrent d'un nombre entier. En particulier

$$m' - m'' = 2j \ , \quad \text{entier.} \tag{7.4.30}$$

Le nombre j, qui fixe la valeur propre κ de J^2 suivant

$$\kappa = j(j+1) \ , \tag{7.4.31}$$

d'après (7.4.26) et (7.4.29) est donc entier $(0, 1, 2, \dots)$ ou demi-entier $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots)$. On utilise le nombre j pour dénoter la "valeur" du moment angulaire, c'est-à-dire de son module : on parle d'un moment angulaire "égal à j" par abus de langage. De fait, j est la valeur (propre) maximale d'une composante de $\mathbf{J}$; classiquement, ce serait aussi la longueur du vecteur. On a déjà vu (*Rudiments*, chapitre 3, section 3C) que, à cause de l'incompatibilité des composantes du moment angulaire en théorie quantique, il n'y a plus d'identité entre ces deux notions. Dans l'expression de la valeur propre $\kappa = j^2 + j$, la seconde contribution provient du terme J_0 dans (7.4.11), soit effectivement des relations de commutation (7.4.7) qui traduisent l'incompatibilité des composantes. Nous pouvons résumer nos résultats dans le tableau **7.1**.

Tableau 7.1

Diagonalisation du moment angulaire

a) Les valeurs propres de J^2 sont de la forme $\kappa = j(j+1)$ où j est un nombre entier ou demi-entier ($j \geq 0$).

b) Pour une valeur de j donnée, les valeurs propres possibles de m sont entières ou demi-entières comme j, au nombre de $(2j+1)$, échelonnées par intervalles unité entre $m'' = -j$ et $m' = j$:

$$m = -j, -j+1, \dots, j-2, j-1, j \ . \tag{7.4.32}$$

c) Les vecteurs propres communs à J^2 et J_0 que nous notons désormais $|j, m\rangle$,

$$\begin{cases} J^2|j,m\rangle = j(j+1)|j,m\rangle \ , \\ J_0|j,m\rangle = m|j,m\rangle \ , \end{cases} \tag{7.4.33}$$

sont liés les uns aux autres (pour un même j) par l'action des opérateurs $J_\pm$:

$$J_\pm|j,m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m\pm1)}\,|j, m\pm1\rangle \ . \tag{7.4.34}$$

La dernière expression provient de la remarque que les vecteurs $|\pm;\kappa,m\rangle$ sont, d'après (7.4.15) et (7.4.22), colinéaires aux vecteurs propres $|j, m\pm1\rangle$. Comme ces derniers, par définition, sont normés, on peut écrire :

$$|\pm;\kappa,m\rangle = N_\pm(\kappa,m)|j,m\pm1\rangle \tag{7.4.35}$$

(où le choix de phase est arbitraire, mais usuel). Avec la notation $\kappa = j(j+1)$, les normes $N_\pm$, données par (7.4.18) et (7.4.24) se réécrivent

$$\begin{aligned} N_\pm^2(\kappa,m) &= j(j+1) - m(m\pm1) \ , \\ &= (j\mp m)(j\pm m+1) \ , \end{aligned} \tag{7.4.36}$$

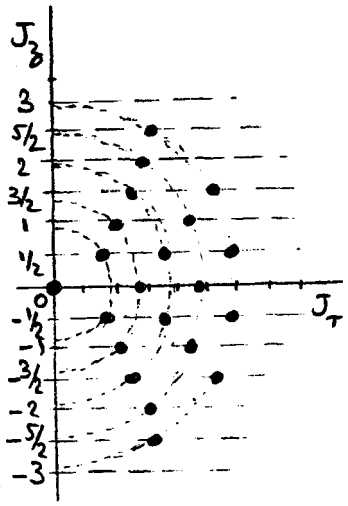


FIG. 7.6 – **Les valeurs du moment angulaire**
Ce graphique illustre les valeurs propres de J^2 et de J_z. Le "module" $\sqrt{j(j+1)}$ de **J** est porté radialement, et sa composante J_z ($m = -j, \ldots, +j$) en ordonnée ; on a donc en abscisse la composante transverse $J_{\mathrm{T}} = (J_x^2 + J_y^2)^{1/2}$. Les points indiquent les couples possibles ; la figure correspond à un plan azimutal de la figure **7.5**, les points étant les traces des "parallèles" de localisation de l'extrémité de **J**.

et l'on obtient bien (7.4.34). Notons en particulier les deux cas extrêmes, $m = \pm j$:

$$\begin{cases} J_+|j,j\rangle = 0\,, \\ J_-|j,-j\rangle = 0\,. \end{cases} \tag{7.4.37}$$

On retrouve bien ainsi, de façon rigoureuse, les résultats que nous avions établis de façon heuristique dans *Rudiments* (chapitre 2, section 3.D). Il vaut la peine de noter à quel point la discrétisation des valeurs propres de J_z et J^2 restreint les valeurs du moment angulaire par comparaison au continuum classique (figure **7.6**). Notons pour conclure que si cette technique de diagonalisation du moment angulaire est de loin la plus courante, elle n'est pas la seule. Au lieu de diagonaliser en même temps que J^2, la projection zénithale J_0, on peut choisir par exemple de s'intéresser à la direction azimutale de **J** (exercice **7.16**).

Il reste à rappeler que, dans toute cette discussion, nous avons implicitement utilisé un système d'unités où la constante quantique est prise pour unité d'action : $\hbar = 1$. Pour revenir à un système conventionnel en rétablissant les facteurs $\hbar$ nécessaires, il suffit de se rappeler que le moment angulaire a justement la dimension d'une action, comme $\hbar$ (voir *Rudiments*, chapitre 1). Dès lors, les valeurs propres des opérateurs sont de la forme $m\hbar$ pour J_0 et $j(j+1)\hbar^2$ pour J^2.

C Les représentations du groupe des rotations

Les vecteurs propres de J_0 et J^2 pour une valeur j donnée forment une base orthonormée d'un espace de Hilbert $h^{(j)}$ de dimension $2j+1$, soit $\mathcal{B}^{(j)} := \{\, |j,m\rangle \mid$

$m = -j, \ldots, +j\,\}$, dite "base standard". D'après les expressions (7.4.33) et (7.4.34), les opérateurs $(J_0, J_\pm)$, ou (J_x, J_y, J_z), laissent cet espace invariant. Nous noterons leurs restrictions à $h^{(j)}$: $(J_0^{(j)}, J_\pm^{(j)})$ ou $(J_x^{(j)}, J_y^{(j)}, J_z^{(j)})$, ou encore $J_n^{(j)}$. Dans la base $\mathcal{B}^{(j)}$, leurs éléments de matrice s'écrivent

$$\begin{cases} \mathsf{J}_0^{(j)}{}_{mm'} = m\,\delta_{mm'}\ , \\ \mathsf{J}_\pm^{(j)}{}_{mm'} = \sqrt{j(j+1) - m'(m'\pm 1)}\,\delta_{m\,m'\pm 1}\ . \end{cases} \tag{7.4.38}$$

Lorsque l'on passe, par exponentiation, des générateurs que sont les composantes de $\mathbf{J}$ à la représentation unitaire U du groupe des rotations (7.2.2), les espaces $h^{(j)}$ restent invariants, et l'on peut donc définir la restriction de $U_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$ à $h^{(j)}$, c'est-à-dire un opérateur unitaire agissant dans $h^{(j)}$:

$$\mathcal{D}_{\hat{\mathbf{n}}}^{(j)}(\alpha) := \exp\left(iJ_n^{(j)}\alpha\right). \tag{7.4.39}$$

Cet opérateur représente dans $h^{(j)}$ la rotation $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$. On écrira plus simplement, dans la suite, R pour $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$, et $\mathcal{D}^{(j)}(\mathsf{R})$ pour $\mathcal{D}_{\hat{\mathbf{n}}}^{(j)}(\alpha)$. Il est possible, à partir des expressions (7.4.38), de calculer directement par exponentiation les matrices $\mathsf{D}^{(j)}$ représentatives des $\mathcal{D}^{(j)}$ dans la base $\mathcal{B}^{(j)}$. Ces matrices donnent explicitement les propriétés de transformation par rotation des vecteurs propres du moment angulaire $|j,m\rangle$:

$$\begin{aligned} U(\mathsf{R})\,|j,m\rangle &= \exp(iJ_n\alpha)\,|j,m\rangle \\ &= \sum_{m'=-j}^{j} |j,m'\rangle\langle j,m'|\exp\left(iJ_n^{(j)}\alpha\right)|j,m\rangle \\ &= \sum_{m'=-j}^{j} \mathsf{D}_{m'm}^{(j)}(\mathsf{R})\,|j,m'\rangle\ . \end{aligned} \tag{7.4.40}$$

En paramétrant l'opérateur $U(\mathsf{R})$ par les angles d'Euler de la rotation R, les éléments de matrice $\mathsf{D}_{m'm}^{(j)}(\mathsf{R})$ prennent une forme simple. On a en effet, d'après (7.2.11) :

$$\begin{aligned} \mathsf{D}_{m'm}^{(j)}(\varphi,\theta,\chi) &= \langle j,m'|U(\varphi,\theta,\chi)|j,m\rangle \\ &= \langle j,m'|\exp(iJ_z\varphi)\exp(iJ_y\theta)\exp(iJ_z\chi)|j,m\rangle \\ &= e^{i(m'\varphi+m\chi)}\,\mathsf{d}_{m'm}^{(j)}(\theta)\ , \end{aligned} \tag{7.4.41}$$

où les fonctions $\mathsf{d}_{m'm}^{(j)}(\theta) := \langle j,m'|\exp(iJ_y\theta)|j,m\rangle$ sont les éléments de matrice des "matrices de rotation réduites" $\mathsf{d}^{(j)}(\theta)$ et portent seules une dépendance non triviale par rapport aux angles d'Euler dont c'est l'une des vertus. Il est aisé de voir que ces matrices réduites sont réelles en conséquence des conventions de phase adoptées pour les états $|j,m\rangle$. En effet, puisque les opérateurs $J_\pm$, d'après le choix exprimé dans (7.4.34), ont des éléments de matrice réels, il en va de même pour l'opérateur $iJ_y = \frac{1}{2}(J_+ - J_-)$, et donc pour l'opérateur $\exp(iJ_y\theta)$. Les matrices réduites possèdent en outre plusieurs propriétés de symétrie (exercice **7.34**). Nous ne détaillerons pas les méthodes de calcul de leurs éléments $\mathsf{d}_{m'm}^{(j)}(\theta)$, et nous contenterons de les expliciter pour les valeurs les plus basses de j, dans le tableau **7.2**.

Tableau 7.2

On identifie les lignes et colonnes par les bras et kets correspondants, et l'on note $c = \cos\frac{\theta}{2}$, $s = \sin\frac{\theta}{2}$.

$$\mathsf{d}^{(1/2)}(\theta) = \begin{array}{c} \\ \langle +1/2| \\ \langle -1/2| \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cc} |+1/2\rangle & |-1/2\rangle \end{array} \\ \begin{pmatrix} c & -s \\ s & c \end{pmatrix} \end{array}$$

$$\mathsf{d}^{(1)}(\theta) = \begin{array}{c} \\ \langle +1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} |+1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle \end{array} \\ \begin{pmatrix} c^2 & -\sqrt{2}\,cs & s^2 \\ \sqrt{2}\,cs & c^2 - s^2 & -\sqrt{2}\,cs \\ s^2 & \sqrt{2}\,cs & c^2 \end{pmatrix} \end{array}$$

$$\mathsf{d}^{(3/2)}(\theta) = \begin{array}{c} \\ \langle +3/2| \\ \langle +1/2| \\ \langle -1/2| \\ \langle -3/2| \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cccc} |+3/2\rangle & |+1/2\rangle & |-1/2\rangle & |-3/2\rangle \end{array} \\ \begin{pmatrix} c^3 & -\sqrt{3}\,c^2 s & \sqrt{3}\,cs^2 & -s^3 \\ \sqrt{3}\,c^2 s & c(3c^2-2) & s(3s^2-2) & \sqrt{3}\,cs^2 \\ \sqrt{3}\,cs^2 & s(3s^2-2) & c(3c^2-2) & -\sqrt{3}\,c^2 s \\ s^3 & \sqrt{3}\,cs^2 & \sqrt{3}\,c^2 s & c^3 \end{pmatrix} \end{array}$$

Dans le cas $j = 0$ (et donc $m = 0$), les opérateurs composantes de $\mathbf{J}$ n'ont qu'un élément de matrice ($m = m' = 0$), nul en vertu de (7.4.38). Par exponentiation, on obtient la matrice $\mathsf{D}^{(0)}(\mathsf{R}) = 1$ pour toute rotation R ; la représentation $\mathcal{D}^{(0)}$ est dite triviale. Un exemple particulièrement intéressant est fourni par le cas $j = 1$ où l'opérateur $\mathcal{D}^{(1)}(\mathsf{R})$ agissant dans un espace $h^{(1)}$ de dimension 3, a pour matrice dans la base cartésienne la matrice de rotation R elle-même, comme on aurait pu s'en douter (exercices **7.17** à **7.20**) : $\mathsf{D}^{(1)}(\mathsf{R}) = \mathsf{R}$. Mais le cas (non-trivial) le plus simple est celui où $j = \frac{1}{2}$ ($\dim h^{(1/2)} = 2$). Nous le traiterons en détail plus bas (section 5).

Les espaces invariants $h^{(j)}$ dans lesquels opèrent les représentations $\mathcal{D}^{(j)}$ sont minimaux, autrement dit, ne peuvent être décomposés en somme directe de sous-espaces eux-mêmes invariants. Cela résulte de leur construction même, puisque l'action des générateurs infinitésimaux $J_{\pm}^{(j)}$ permet d'obtenir tous les vecteurs de la base $\mathcal{B}^{(j)}$ à partir de n'importe lequel d'entre eux, engendrant ainsi tout l'espace $h^{(j)}$. Les représentations $\mathcal{D}^{(j)}$ sont "irréductibles" : aucun changement de base ne permet de les mettre sous la forme de blocs diagonaux indépendants qui opèreraient dans des sous-espaces invariants.

Considérons maintenant l'espace des états $\mathcal{H}$ d'un système quantique quelconque, où opère une représentation unitaire du groupe des rotations. Cet espace peut être décomposé en somme directe de sous-espaces invariants minimaux, du type $h^{(j)}$, étant entendu que plusieurs copies du même espace peuvent intervenir, avec une certaine multiplicité n_j et que certaines valeurs de j peuvent être manquantes ($n_j = 0$). On écrit alors :

$$\mathcal{H} = \bigoplus_{j \in \mathcal{J}} n_j\, h^{(j)} \,, \tag{7.4.42}$$

la sommation se faisant sur le spectre $\mathcal{J}$ des valeurs du moment angulaire du système.

La représentation unitaire U du groupe des rotations dans l'espace $\mathcal{H}$ n'agit, par hypothèse, qu'à l'intérieur de chaque sous-espace invariant $h^{(j)}$, et peut y être remplacée par sa restriction $\mathcal{D}^{(j)}$, ce qui permet de l'écrire sous la forme symbolique :

$$U = \begin{pmatrix} \ddots & & & & & & & & \\ & \overbrace{\mathcal{D}^{(j)}}^{n_j} & & & & \overbrace{\phantom{\mathcal{D}^{(j')}}}^{n_{j'}} & & & \\ & & \ddots & & & & & & \\ & & & \mathcal{D}^{(j)} & & & & & \\ & & & & \ddots & & & & \\ & & & & & \mathcal{D}^{(j')} & & & \\ & & & & & & \ddots & & \\ & & & & & & & \mathcal{D}^{(j')} & \\ & & & & & & & & \ddots \end{pmatrix}, \tag{7.4.43}$$

avec, pour la partie illustrée, n_j représentations $\mathcal{D}^{(j)}$ et $n_{j'}$ représentations $\mathcal{D}^{(j')}$. La représentation U se réduit alors en une somme directe de représentations irréductibles :

$$U = \bigoplus_j n_j \mathcal{D}^{(j)} \,. \tag{7.4.44}$$

Explicitons cette situation. On considère, dans l'espace des états $\mathcal{H}$, les sous-espaces propres de J^2 et J_0, que nous notons $h^{(j,m)}$. Ils n'ont aucune raison d'être unidimensionnels, mais tout vecteur u d'un tel espace obéit aux équations aux valeurs propres

$$\begin{aligned} J^2|u\rangle &= j(j+1)|u\rangle \,, \\ J_0|u\rangle &= m|u\rangle \,. \end{aligned} \tag{7.4.45}$$

Cependant, la dimension d'un espace $h^{(j,m)}$ ne saurait dépendre de la valeur de m. En effet, l'action de l'opérateur J_+ sur tout vecteur de $h^{(j,m)}$ fournit un vecteur de $h^{(j,m+1)}$; réciproquement, l'action de l'opérateur J_- sur tout vecteur de $h^{(j,m+1)}$ fournit un vecteur de $h^{(j,m)}$. Ces opérations respectent l'orthogonalité, puisque si deux vecteurs $u, u' \in h^{(j,m)}$ sont orthogonaux, soit $\langle u|u'\rangle = 0$, les vecteurs résultant de l'action de $J_\pm$ le sont aussi, en vertu du fait que

$$\begin{aligned} \langle u|J_\mp\, J_\pm|u'\rangle &= \langle u|\big(J^2 - J_0^2 \mp J_0\big)|u'\rangle \\ &= \big[j(j+1) - m(m\pm 1)\big]\langle u|u'\rangle \\ &= 0 \,. \end{aligned} \tag{7.4.46}$$

Ainsi, à toute base de $h^{(j,m)}$ correspond une base de $h^{(j,m+1)}$ et réciproquement, de sorte que les deux espaces ont même dimension. Par itération, ce sont tous les sous-espaces $h^{(j,m)}$, avec $m = -j, \ldots, j-1, j$, qui ont même dimension, laquelle ne dépend donc que de j et pas de m ; c'est la multiplicité n_j introduite plus haut.

Pour lever cette dégénérescence due à la diagonalisation des seuls J^2 et J_0, il faut convoquer une grandeur physique supplémentaire (ou, plusieurs, mais

nous les symboliserons ici par une seule), soit A, qui commute avec J^2 et J_0. Dans chaque sous-espace $h^{(j,m)}$, A possède ainsi n_j valeurs propres $\{\, a_\nu^{(j,m)} \mid \nu \in (1,\ldots,n_j) \,\}$. Nous supposerons même que A commute avec toutes les composantes de $\mathbf{J}$, donc aussi avec $J_\pm$; dans ces conditions (les plus courantes en pratique), les valeurs propres de A ne dépendent pas de m, suivant un raisonnement désormais habituel utilisant les opérateurs $J_\pm$. Notons alors $|j,m,a_\nu^{(j)}\rangle$ un vecteur propre commun aux trois opérateurs J^2, J_0 et A ; les vecteurs $\big\{\, |j,m,a_\nu^{(j)}\rangle \;\big|\; j \in \mathcal{J},\ m \in (-j,\ldots,+j),\ \nu \in (1,\ldots,n_j) \,\big\}$ forment une base de l'espace $\mathcal{H}$ entier. L'expression d'un vecteur d'état v quelconque dans cette base, soit

$$|v\rangle = \sum_{j\in\mathcal{J}} \sum_{m=-j}^{j} \sum_{\nu=1}^{n_j} \gamma_{jm\nu}\, |j,m,a_\nu^{(j)}\rangle\,, \tag{7.4.47}$$

permet d'expliciter l'action d'une rotation R sur l'état v. L'action de l'opérateur unitaire de rotation $U(\mathsf{R})$ sur un vecteur appartenant à un sous-espace $h^{(j)}$ se réduit à celle de sa restriction $\mathcal{D}^{(j)}(\mathsf{R})$, représentée par la matrice $\mathsf{D}^{(j)}(\mathsf{R})$. On peut donc écrire

$$U(\mathsf{R})|v\rangle = \sum_{j\in\mathcal{J}} \sum_{m=-j}^{j} \sum_{\nu=1}^{n_j} \gamma_{jm\nu} \sum_{m'=-j}^{j} \mathsf{D}^{(j)}_{m'm}(\mathsf{R}) |j,m',a_\nu^{(j)}\rangle\,, \tag{7.4.48}$$

ce qui explicite l'action de l'opérateur U (7.4.44).

D Opérateurs tensoriels irréductibles

Notre connaissance des représentations irréductibles du groupe des rotations permet de généraliser les notions d'opérateurs scalaires et vectoriels discutées à la section précédente. En effet, nous pouvons dire maintenant qu'un scalaire est une grandeur qui se transforme selon la représentation (triviale) $\mathcal{D}^{(0)}$, de sorte qu'un opérateur scalaire A obéit à la loi de transformation :

$$U^{-1}(\mathsf{R})\, A\, U(\mathsf{R}) = \mathsf{D}^{(0)}(\mathsf{R})\, A\,. \tag{7.4.49}$$

Les composantes (A_x, A_y, A_z) d'un opérateur vectoriel obéissent quant à elles, et en vertu de (7.3.14), à :

$$U^{-1}(\mathsf{R})\, A_i\, U(\mathsf{R}) = \sum_{i'\in\{x,y,z\}} \mathsf{R}_{ii'}\, A_{i'}\,, \tag{7.4.50}$$

ou, inversement,

$$U(\mathsf{R})\, A_i\, U^{-1}(\mathsf{R}) = \sum_{i'\in\{x,y,z\}} \mathsf{R}_{i'i}\, A_{i'}\,, \tag{7.4.51}$$

puisque, étant une matrice orthogonale, R jouit de la propriété $\mathsf{R}^{-1} = \mathsf{R}^{\mathrm{t}}$. C'est cette dernière forme qui va s'avérer utile pour la suite. On se doute que les matrices de rotation R (qui transforment le triplet des composantes A_i) sont apparentées aux matrices de la représentation $\mathcal{D}^{(1)}(\mathsf{R})$ (qui, elles, transforment le triplet des états $|j=1,m\rangle$). On peut préciser ce qu'il en est effectivement au moyen des trois vecteurs de la "base cartésienne" de $h^{(1)}$, à savoir $\mathcal{B}_{\mathrm{c}} = \big\{|\mathrm{c}_x\rangle, |\mathrm{c}_y\rangle, |\mathrm{c}_z\rangle\big\}$, construits en sorte que l'on ait

$$\langle \mathrm{c}_{i'}|U(\mathsf{R})|\mathrm{c}_i\rangle = \mathsf{R}_{i'i} \tag{7.4.52}$$

(voir exercice **7.17**). Cette relation nous confirme que la matrice de rotation R est la matrice de la représentation $\mathcal{D}^{(1)}(\mathsf{R})$ dans la base cartésienne. Ainsi, (7.4.51) qui peut s'écrire

$$U(\mathsf{R})\, A_i\, U^{-1}(\mathsf{R}) = \sum_{i' \in \{x,y,z\}} \mathsf{D}^{(1)}_{i'i}(\mathsf{R})\, A_{i'} \,, \tag{7.4.53}$$

dans la base cartésienne, permet d'écrire aussi bien, sans autre effort,

$$U(\mathsf{R})\, A_m\, U^{-1}(\mathsf{R}) = \sum_{m'=-1}^{+1} \mathsf{D}^{(1)}_{m'm}(\mathsf{R})\, A_{m'} \,, \tag{7.4.54}$$

dans la base standard, disons la "base sphérique" ici, des états propres de J_z dans $h^{(1)}$, soit $\mathcal{B}_{\rm s} = \big\{|1,1\rangle, |1,0\rangle, |1,-1\rangle\big\}$, en termes des "composantes sphériques" (par opposition aux composantes cartésiennes A_x, A_y, A_z) de l'opérateur vectoriel $\mathbf{A}$,

$$A_m := \sum_{i \in \{x,y,z\}} A_i\, \langle \mathrm{c}_i | 1, m\rangle \,, \tag{7.4.55}$$

dont les expressions explicites sont établies dans l'exercice **7.18**.

L'intérêt de l'expression (7.4.54), par rapport à (7.4.51) qui lui est pourtant équivalente, est double. D'une part, on retrouve dans son second membre le même ordre des indices libre et muet que dans (7.4.40), agencement qui sera essentiel pour établir le théorème de Wigner-Eckart, section 10F. D'autre part, elle suggère une évidente extension — en faisant appel aux représentations $\mathcal{D}^{(j)}$ autres que $\mathcal{D}^{(1)}$ — à des familles d'opérateurs plus nombreuses que le simple triplet de composantes d'un opérateur vectoriel. De façon générale, on appellera "opérateur tensoriel irréductible de rang k", un opérateur $T^{(k)}$ à $(2k+1)$ composantes $\big\{\, T^{(k)}_q \mid q = -k, \ldots, +k \,\big\}$ qui se transforment suivant :

$$U(\mathsf{R})\, T^{(k)}_q\, U^{-1}(\mathsf{R}) = \sum_{q'=-k}^{+k} \mathsf{D}^{(k)}_{q'q}(\mathsf{R})\, T^{(k)}_{q'} \,. \tag{7.4.56}$$

La dénomination de ces opérateurs vient de ce qu'ils sont souvent construits comme *tenseurs* sur l'espace euclidien, dont on regroupe ensuite les composantes en familles *irréductibles* par rapport au groupe des rotations (exercice **7.21**). Ce sont leurs propriétés de transformation spécifiques qui font tout l'intérêt de tels opérateurs. Comme dans le cas des scalaires et des vecteurs, la propriété de transformation (7.4.56) implique des relations de commutation particulières avec le moment angulaire, en l'occurrence :

$$\big[J_n, T^{(k)}_q\big] = \sum_{q'=-k}^{+k} \mathsf{J}^{(k)}_{n\, q'q}\, T^{(k)}_{q'} \,, \tag{7.4.57}$$

où les éléments de matrice sont ceux des générateurs $J^{(k)}_n$ de la représentation $\mathcal{D}^{(k)}$ (voir (7.4.38)). (L'exercice **7.21** traite un exemple d'opérateur tensoriel irréductible de rang 2.)

5 Moments angulaires entiers et demi-entiers

Considérons une rotation d'angle α autour de l'axe $\hat{\mathbf{z}}$. Elle est représentée par l'opérateur

$$U_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha) = \exp(iJ_z\alpha)\,. \tag{7.5.1}$$

Soit $|u_m\rangle$ un vecteur propre du seul J_z :

$$J_z\,|u_m\rangle = m|u_m\rangle\,. \tag{7.5.2}$$

Par la rotation considérée, il est transformé en

$$U_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha)\,|u_m\rangle = e^{im\alpha}|u_m\rangle\,. \tag{7.5.3}$$

Le vecteur acquiert une simple phase supplémentaire, l'état ne change donc pas. Soit maintenant un état quelconque v. Son vecteur d'état $|v\rangle$ peut toujours s'écrire comme combinaison linéaire des vecteurs d'une base d'états propres de J_z :

$$|v\rangle = \sum_m \gamma_m\,|u_m\rangle\,. \tag{7.5.4}$$

Sous l'effet de la rotation considérée, ce vecteur devient :

$$|v_\alpha\rangle = U_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha)\,|v\rangle\,, \tag{7.5.5}$$

soit

$$|v_\alpha\rangle = \sum_m \gamma_m\,e^{im\alpha}\,|u_m\rangle\,. \tag{7.5.6}$$

L'état v_α diffère en général de l'état v.

Mais supposons que notre rotation $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha)$ consiste en un tour complet, soit $\alpha = 2\pi$. L'état $v_{2\pi}$ doit évidemment être alors identique à l'état de départ v, ou encore, les vecteurs $|v\rangle$ et $|v_{2\pi}\rangle$ ne doivent différer que par un facteur de phase. Les valeurs de m sur lesquelles s'effectue la sommation (7.5.4) sont, nous l'avons vu, entières ou demi-entières. Or l'on a :

$$e^{2im\pi} = \begin{cases} +1 & \text{si } m \text{ est entier}\,, \\ -1 & \text{si } m \text{ est demi-entier}\,. \end{cases} \tag{7.5.7}$$

Par conséquent :

$$|v_{2\pi}\rangle = \sum_{\substack{m \\ \text{entiers}}} \gamma_m\,|u_m\rangle - \sum_{\substack{m \\ \text{demi-entiers}}} \gamma_m\,|u_m\rangle\,, \tag{7.5.8}$$

alors que l'on avait

$$|v\rangle = \sum_{\substack{m \\ \text{entiers}}} \gamma_m\,|u_m\rangle + \sum_{\substack{m \\ \text{demi-entiers}}} \gamma_m\,|u_m\rangle\,. \tag{7.5.9}$$

Les deux états ne peuvent être identiques que si l'une des deux sommes dans (7.5.9) est nulle ! Autrement dit, pour un état physique quelconque le spectre de J_z est composé de valeurs propres qui sont toutes soit entières, soit demi-entières. La superposition de vecteurs propres correspondant à des m entiers d'une part et demi-entiers d'autre part est interdite. Nous rencontrons là une

seconde règle de supersélection, limitant la validité du principe de superposition (voir chapitre 5, section 4D).

Ce qui est dit ici de J_z vaut ipso facto pour J^2 dont les valeurs propres (ou plutôt le nombre j tel que la valeur propre de J^2 soit $j(j+1)$) ne diffèrent de celles de J_z que par des entiers (puisque $m = j, j-1, \ldots, -j$), et sont entières ou demi-entières comme elles. Il y a donc deux catégories radicalement distinctes de systèmes physiques : ceux dont les valeurs propres du moment angulaire sont entières, et ceux dont les valeurs propres du moment angulaire sont demi-entières. Les premiers voient leur vecteur d'état inchangé lors d'une rotation d'un tour complet,

$$j \text{ entiers} : \quad U(2\pi)\,|v\rangle = |v\rangle \quad \text{avec} \quad |v\rangle = \sum_{\substack{m \\ \text{entiers}}} \gamma_m\,|u_m\rangle\,, \tag{7.5.10}$$

alors que le vecteur d'état des seconds change de signe lors de la même opération :

$$j \text{ demi-entiers} : \quad U(2\pi)\,|v\rangle = -|v\rangle \quad \text{avec} \quad |v\rangle = \sum_{\substack{m \\ \text{demi-entiers}}} \gamma_m\,|u_m\rangle\,. \tag{7.5.11}$$

Cette modification, n'affectant que la phase, laisse l'état inchangé ; elle est physiquement admissible. Seule la superposition de vecteurs des types (7.5.10) et (7.5.11) conduirait à une incohérence.

Une rotation de *deux* tours complets, $\alpha = 4\pi$, quant à elle, laisse les deux types de vecteurs d'état invariants. Nous avons déjà illustré la différence profonde de nature entre rotations d'un nombre pair de tours et d'un nombre impair (*Rudiments*, chapitre 2, section 3Db). Cette propriété de l'espace à trois dimensions est à l'origine de la règle de supersélection discutée ici.

On peut mettre en évidence directement le changement de signe du vecteur d'état, (7.5.11), lors d'une rotation d'un tour complet imposée à un système de moment angulaire demi-entier (voir *Rudiments*, exercice 5.6). La distinction entre les deux catégories de systèmes a cependant une signification indirecte encore plus profonde que nous avons déjà évoquée (*Rudiments*, chapitre 7, section 3C). Rappelons simplement que les états à plusieurs quantons identiques sont soit symétriques soit antisymétriques par permutation (voir chapitre 1, section 10), selon la valeur du moment angulaire des quantons :

$$\begin{array}{ccc} \text{quantons de moment} \\ \text{angulaire entier} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{bosons} \\ \text{(états symétriques)} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} \text{quantons de moment} \\ \text{angulaire demi-entier} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{fermions} \\ \text{(états antisymétriques)} \end{array}$$

Nous verrons plus bas que le caractère entier ou demi-entier du moment angulaire en général, ne dépend que de celui du moment angulaire intrinsèque, ou spin (voir section 9), du quanton. C'est pourquoi on parle de la *connexion spin-statistique*. Mentionnons aussi que ce résultat, empirique d'abord, peut se démontrer dans le cadre général de la théorie quantique si l'on tient compte de la théorie einsteinienne de la relativité (qui, ici, est beaucoup plus contraignante que son approximation galiléenne). Il n'existe malheureusement pas de démonstration simple, fût-elle grossière, de ce résultat fondamental.

6 Le moment angulaire orbital

A Définition, relations de commutation

La théorie quantique du moment angulaire développée plus haut est tout à fait générale, mais très abstraite. Plusieurs types de moments angulaires peuvent être considérés, et combinés. En mécanique classique déjà, on doit, à propos d'un corps donné (par exemple la Terre), étudier son moment angulaire "orbital", résultant de son déplacement spatial par rapport à un certain centre (par exemple le Soleil) et un moment angulaire associé à son mouvement de rotation propre (la rotation de la Terre sur elle-même). Dans le premier cas, qui nous intéresse ici, on définit, classiquement toujours, le moment angulaire orbital d'un point matériel (particule classique) par rapport à un point O pris comme origine, suivant :

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p} \,, \tag{7.6.1}$$

où $\mathbf{p}$ est la quantité de mouvement de la particule et $\mathbf{r}$ sa distance à l'origine. L'intérêt de cette grandeur vient de la loi de conservation à laquelle elle obéit, lorsque les forces agissant sur la particule sont centrales, ce qui est le cas lorsqu'elles dérivent d'un potentiel invariant par rotation autour de O. Une particule libre voit conservé son moment angulaire par rapport à un centre quelconque.

Pour un quanton, il est naturel d'examiner les propriétés de la grandeur quantique analogue définie par

$$\mathbf{L} := \mathbf{R} \wedge \mathbf{P} \,, \tag{7.6.2}$$

où $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ sont les opérateurs vectoriels de position et de quantité de mouvement déjà étudiés. La définition (7.6.2) s'explicite en

$$\begin{cases} L_x = YP_z - ZP_y \,, \\ L_y = ZP_x - XP_z \,, \\ L_z = XP_y - YP_x \,. \end{cases} \tag{7.6.3}$$

On remarque que l'ordre des opérateurs de position et de quantité de mouvement dans (7.6.3) est indifférent. On aurait donc pu écrire aussi bien $\mathbf{L} = -\mathbf{P} \wedge \mathbf{R}$ (exercice **7.22**).

Il est aisé de montrer tout d'abord que $\mathbf{L}$ est bien un opérateur vectoriel, obéissant aux relations de commutation standard (7.3.18) à (7.3.20) avec $\mathbf{J}$. On peut par exemple calculer :

$$\begin{aligned} [J_x, L_y] &= [J_x, ZP_x - XP_z] \\ &= Z[J_x, P_x] + [J_x, Z]P_x - X[J_x, P_z] - [J_x, X]P_z \\ &= Z \times 0 + (-iY)P_x - X(-iP_y) - 0 \times P_z \\ &= i(XP_y - YP_x) \\ &= iL_z \,, \end{aligned} \tag{7.6.4}$$

et, de façon générale,

$$[J_n, \mathbf{L}] = i\,\mathbf{L} \wedge \hat{\mathbf{n}} \,, \tag{7.6.5}$$

en accord avec (7.3.22) (ces calculs peuvent d'ailleurs être évités en remarquant que leur objet n'est qu'un cas particulier de l'exercice **7.13**).

Considérons maintenant les relations de commutation des composantes de $\mathbf{L}$ entre elles. Il est commode, et utile, de calculer d'abord les commutateurs des composantes de $\mathbf{L}$ avec celles de $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$. Par exemple :

$$\begin{aligned}[L_x, Y] &= [YP_z - ZP_y, Y] = -Z[P_y, Y] \\ &= iZ \,, \end{aligned} \tag{7.6.6}$$

où l'on a utilisé les relations de commutation canoniques des composantes de $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$. Plus généralement, en utilisant le symbole de Levi-Civita et la convention d'Einstein (exercice **1.21**), la relation (1.6.15) pour le commutateur d'un produit d'opérateurs, et les valeurs (4.5.16) des commutateurs des composantes de $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$, on a :

$$\begin{aligned}[L_k, R_l] &= [\varepsilon_{kmn} R_m \, P_n, R_l] \\ &= \varepsilon_{kmn} R_m [P_n, R_l] = \varepsilon_{kmn} R_m \, (-i\delta_{nl}) \\ &= i\varepsilon_{klm} R_m \,, \end{aligned} \tag{7.6.7}$$

ainsi que, de façon identique,

$$[L_k, P_l] = i\varepsilon_{klm} P_m \,. \tag{7.6.8}$$

On voit donc que $\mathbf{L}$ a les mêmes relations de commutation que $\mathbf{J}$ avec $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$:

$$\begin{cases} [L_n, \mathbf{R}] = i \, \mathbf{R} \wedge \hat{\mathbf{n}} \,, \\ [L_n, \mathbf{P}] = i \, \mathbf{P} \wedge \hat{\mathbf{n}} \,. \end{cases} \tag{7.6.9}$$

Il en résulte que $\mathbf{L}$ se comporte comme $\mathbf{J}$ par rapport à tout vecteur formé à partir de $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$, tel, par exemple, le vecteur $\mathbf{L} = \mathbf{R} \wedge \mathbf{P}$ lui-même ! Ainsi :

$$\begin{aligned}[L_x, L_y] &= [L_x, ZP_x - XP_z] \\ &= Z[L_x, P_x] + [L_x, Z]P_x - X[L_x, P_z] - [L_x, X]P_z \\ &= Z \times 0 + (-iY)P_x - X(-iP_y) - 0 \times P_z \\ &= i(XP_y - YP_x) \\ &= iL_z \,, \end{aligned} \tag{7.6.10}$$

où l'on a utilisé (7.6.7). Soit :

$$\begin{cases} [L_x, L_y] = iL_z \,, \\ [L_y, L_z] = iL_x \,, \\ [L_z, L_x] = iL_y \,, \end{cases} \tag{7.6.11}$$

les deux dernières relations se démontrant comme la première, ou en découlant par permutation circulaire. Les relations de commutation (7.6.11), identiques à (7.2.19), sont définitoires d'un moment angulaire. En d'autres termes, l'opérateur $\mathbf{L}$ concrétise pour les propriétés spatiales telles que $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$, la notion générale de moment angulaire. Dans la mesure où $\mathbf{L}$, bâti à l'aide de ces grandeurs spatiales $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$, est lié à l'analogue quantique du mouvement dans l'espace, il est naturel de lui garder le nom de son homologue classique (7.6.1), et de l'appeler "moment angulaire orbital" (quantique).

B Diagonalisation et réalisation "r"

L'opérateur **L** relève de la théorie générale de la section 4. Il existe ainsi des états propres communs à L^2 et L_0 $(= L_z)$. Ces états sont notés $|l, m\rangle$, la lettre l ici remplaçant conventionnellement le symbole j de la théorie générale. On a :

$$\begin{cases} L^2\,|l,m\rangle = l(l+1)\,|l,m\rangle\,, \\ L_z\,|l,m\rangle = m|l,m\rangle\,. \end{cases} \tag{7.6.12}$$

Les états $|l, m\rangle$ appartiennent à l'espace de Hilbert des états du système où sont définis les opérateurs **R** et **P**. Considérons la réalisation particulière "**r**" de ces opérateurs (voir chapitre 4, section 5C) :

$$\begin{cases} \mathbf{R} = \mathbf{r}\,, \\ \mathbf{P} = -i\,\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{r}}\,, \end{cases} \tag{7.6.13}$$

l'espace des états $\mathcal{H}_{\mathbf{r}}$ étant celui des fonctions de carré sommable $\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|\psi\rangle$, autrement dit, l'espace des fonctions d'onde. Le moment angulaire orbital devient dans cette réalisation un opérateur différentiel du premier ordre :

$$\mathbf{L} = -i\,\mathbf{r} \wedge \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{r}}\,, \tag{7.6.14}$$

agissant sur les fonctions d'onde. Ses états propres (ceux, plus précisément, communs à L^2 et L_z) sont des fonctions d'onde particulières :

$$\psi_{lm}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|l, m\rangle\,, \tag{7.6.15}$$

fournissant une base pour le développement d'une fonction d'onde quelconque (rappelons cependant qu'une possible dégénérescence en (l, m) peut conduire à spécifier une telle base par des indices supplémentaires). On écrit (formellement) :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} \gamma_{lm}\,\psi_{lm}(\mathbf{r})\,. \tag{7.6.16}$$

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, une telle somme n'a de sens que si elle comporte des valeurs de m (et donc de l) ou toutes entières, ou toutes demi-entières. Mais une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$, ne dépendant que du vecteur géométrique **r** qu'une rotation de 2π laisse inchangé, retrouve évidemment sa valeur après une telle opération :

$$U(2\pi)\,\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})\,, \tag{7.6.17}$$

et ne peut présenter l'éventuel changement de signe associé aux moments angulaires demi-entiers. On en déduit que *le moment angulaire orbital ne prend que des valeurs entières* — ou, plus explicitement, que les nombres m et l correspondant aux valeurs propres de L_z (soit m) et L^2 (soit $l(l+1)$) sont entiers (on trouvera dans les exercices **7.32** et **7.33d** d'autres démonstrations de cette caractéristique essentielle). La possibilité de valeurs demi-entières est donc réservée à des propriétés physiques qui ne peuvent s'exprimer en termes des propriétés spatiales habituelles que sont la position ou la quantité de mouvement.

Qu'en est-il enfin du comportement de la fonction d'onde lors d'une rotation ? Remarquons qu'une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ ne dépendant que du vecteur **r**

(quanton de spin nul) est une application qui à un point de l'espace fait correspondre une valeur complexe. Cette valeur est indifférente à l'infinité de façons de nommer, ou repérer, *ce* point. Ainsi, lors d'une rotation du référentiel, la fonction d'onde ψ est transformée en une fonction ψ' telle que :

$$\psi'(\mathbf{r}') = \psi(\mathbf{r})\,, \tag{7.6.18}$$

soit encore

$$\psi'(\mathbf{r}) = \psi(\mathsf{R}^{-1}\mathbf{r})\,, \tag{7.6.19}$$

et où, rappelons le, $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$ désignent, suivant la notation adoptée en (7.3.11), les triplets de coordonnées du point considéré, dans l'ancien référentiel et dans le référentiel tourné respectivement. La vérification explicite de cette relation en termes de coordonnées fait l'objet de l'exercice **7.23**.

Il va être utile, pour ce qui suit, de recourir, dans cette réalisation "$\mathbf{r}$", aux coordonnées sphériques (r, θ, φ) reliées aux coordonnées cartésiennes (x, y, z) par :

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\varphi \\ y = r\sin\theta\sin\varphi \\ z = r\cos\theta\ . \end{cases} \tag{7.6.20}$$

Dans ce système de coordonnées, le vecteur propre $|\mathbf{r}\rangle$ de l'opérateur position $\mathbf{R}$ est alors représenté par $|r, \theta, \varphi\rangle$ que l'on peut concevoir comme le produit tensoriel d'un "vecteur propre de la distance radiale", $|r\rangle$, correspondant à un état "localisé" sur la sphère de rayon r, et d'un "vecteur propre de direction", $|\theta, \varphi\rangle$, correspondant à un état "localisé" suivant une direction spécifiée par les angles (θ, φ). La fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ doit alors être considérée comme fonction des coordonnées sphériques, soit $\psi(r, \theta, \varphi)$.

Il convient enfin de spécifier, dans ce système de coordonnées, la mesure d'intégration sur l'espace $\mathcal{H}_{\mathbf{r}}$. Elle est donnée immédiatement par la mesure cartésienne d^3r via le jacobien $r^2\sin\theta$ de la transformation (7.6.20), soit :

$$\mathrm{d}^3r = r^2\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\cos\theta\,\mathrm{d}\varphi\,. \tag{7.6.21}$$

Il est utile de scinder cette expression en une partie purement radiale, $r^2\mathrm{d}r$, et une partie purement angulaire, $\mathrm{d}\cos\theta\,\mathrm{d}\varphi$, cette dernière fournissant la mesure d'intégration sur l'espace des directions angulaires, que l'on peut identifier à la sphère de rayon unité.

C Les harmoniques sphériques

Il est utile pour nombre d'applications de connaître la forme exacte des fonctions propres $\psi_{lm}(\mathbf{r})$. Au lieu des coordonnées cartésiennes, en termes desquelles les composantes du moment angulaire s'écrivent

$$\begin{cases} L_x = -i\left(y\,\dfrac{\partial}{\partial z} - z\,\dfrac{\partial}{\partial y}\right)\,, \\ L_y = -i\left(z\,\dfrac{\partial}{\partial x} - x\,\dfrac{\partial}{\partial z}\right)\,, \\ L_z = -i\left(x\,\dfrac{\partial}{\partial y} - y\,\dfrac{\partial}{\partial x}\right)\,, \end{cases} \tag{7.6.22}$$

il est plus naturel ici de choisir les coordonnées sphériques (7.6.20). Les composantes du moment angulaire mieux adaptées $(L_0, L_\pm)$, prennent alors la forme (voir exercices **7.24** et **7.25**) :

$$\begin{cases} L_0 = -i\,\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\,, \\ L_\pm = e^{\pm i\varphi}\left(i\cot\theta\,\dfrac{\partial}{\partial\varphi} \pm \dfrac{\partial}{\partial\theta}\right)\,, \end{cases} \tag{7.6.23}$$

et l'on calcule également

$$L^2 = -\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - \cot\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{\sin^2\theta}\,\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\,. \tag{7.6.24}$$

Que ces opérateurs ne dépendent pas de la coordonnée radiale r n'a rien pour surprendre puisque, engendrant les rotations, ils n'opèrent que sur les coordonnées angulaires (θ, φ), seules liées à l'orientation spatiale.

On peut maintenant résoudre explicitement le problème aux valeurs propres des opérateurs L^2 et L_z dans l'espace des fonctions d'onde, c'est-à-dire calculer leurs fonctions propres $\psi_{lm}(\mathbf{r})$. Comme $\mathbf{L}$ est indépendant de la coordonnée radiale r, les équations aux valeurs propres de L^2 et L_z ne peuvent fixer que la forme fonctionnelle de $\psi_{lm}(\mathbf{r})$ par rapport aux variables angulaires ; c'est là que se manifeste la dégénérescence du couple (l, m) qui conduit à une spécification supplémentaire de la base. On peut écrire :

$$\psi_{lm}(\mathbf{r}) = \chi(r)\,Y^l_m(\theta,\varphi)\,, \tag{7.6.25}$$

où la fonction χ est arbitraire, et la fonction

$$Y^l_m(\theta,\varphi) = \langle\theta,\varphi|l,m\rangle \tag{7.6.26}$$

est l'amplitude de probabilité de transition depuis l'état propre $|l,m\rangle$ de L^2 et L_z, vers l'état propre de direction $|\theta,\varphi\rangle$. Cette fonction obéit aux deux équations différentielles qui traduisent (7.6.12) d'après (7.6.23) et (7.6.24) :

$$\begin{aligned} -i\,\frac{\partial}{\partial\varphi}\,Y^l_m &= m\,Y^l_m\,, \\ \left(-\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - \cot\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{\sin^2\theta}\,\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\,Y^l_m &= l(l+1)\,Y^l_m\,. \end{aligned} \tag{7.6.27}$$

La première de ces équations fixe la dépendance azimutale (en φ) de Y^l_m qui se factorise donc selon :

$$Y^l_m(\theta,\varphi) = e^{im\varphi}\,Z^l_m(\theta)\,, \tag{7.6.28}$$

où l'on retrouve bien l'harmonicité des états propres de L_z, la seconde équation déterminant la fonction zénithale Z^l_m. Le plus simple, pour ce faire, est d'utiliser la théorie générale de la section 4, en introduisant les opérateurs $L_\pm$. Nous savons en effet que nous devons avoir, d'après (7.4.37) :

$$L_+\,|l,l\rangle = 0\,, \tag{7.6.29}$$

soit ici

$$e^{i\varphi}\left(i\cot\theta\,\frac{\partial}{\partial\varphi} + \frac{\partial}{\partial\theta}\right)\,Y^l_l(\theta,\varphi) = 0\,, \tag{7.6.30}$$

ou encore, d'après (7.6.28),

$$\left(-l\cot\theta+\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\right)Z_l^l(\theta)=0\,. \tag{7.6.31}$$

Ceci s'intègre très facilement :

$$Z_l^l(\theta)=C_l\,(\sin\theta)^l\,, \tag{7.6.32}$$

où C_l est une constante de normalisation (voir exercice **7.26**). On a donc :

$$Y_l^l(\theta,\varphi)=C_l\,e^{il\varphi}\,(\sin\theta)^l\,. \tag{7.6.33}$$

L'action répétée de l'opérateur L_- permet d'obtenir les fonctions propres Y_m^l correspondant à $m=l-1,l-2$, etc. Ainsi, d'après (7.4.34), on a par exemple :

$$L_-\,Y_l^l=\sqrt{2l}\,Y_{l-1}^l\,, \tag{7.6.34}$$

soit encore :

$$Y_{l-1}^l=\frac{1}{\sqrt{2l}}\,e^{-i\varphi}\,\left(i\cot\theta\,\frac{\partial}{\partial\varphi}-\frac{\partial}{\partial\theta}\right)C_l\,e^{il\varphi}\,(\sin\theta)^l\,, \tag{7.6.35}$$

d'où

$$Y_{l-1}^l(\theta,\varphi)=C_l'\cos\theta\,(\sin\theta)^{l-1}\,e^{i(l-1)\varphi}\,. \tag{7.6.36}$$

où C_l' est une constante de normalisation. On peut ainsi établir la forme générale et les propriétés des fonctions $Y_m^l(\theta,\varphi)$ qui sont appelées *fonctions harmoniques sphériques* (exercices **7.29** à **7.36**). Ces fonctions forment pour les fonctions de carré sommable des variables angulaires (on dit aussi : les fonctions définies sur la sphère), une base "naturelle". Pour des fonctions propres $\psi_{lm}(\mathbf{r})$ normées à l'unité, nous avons :

$$\begin{aligned}1&=\int\mathrm{d}^3r\,\left|\psi_{lm}(\mathbf{r})\right|^2\\&=\int_0^\infty\mathrm{d}r\,r^2\,\left|\chi(r)\right|^2\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_{-1}^1\mathrm{d}\cos\theta\,\left|Y_m^l(\theta,\varphi)\right|^2\,.\end{aligned} \tag{7.6.37}$$

Cette condition nous laisse encore le choix des normalisations respectives des fonctions χ et Y_m^l. Adoptant des fonctions Y_m^l normées à l'unité, nous aurons désormais

$$\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_{-1}^1\mathrm{d}\cos\theta\,\left|Y_m^l(\theta,\varphi)\right|^2=1\,, \tag{7.6.38}$$

et donc

$$\int_0^\infty\mathrm{d}r\,r^2\,\left|\chi(r)\right|^2=1\,. \tag{7.6.39}$$

Ainsi, les Y_m^l sont des fonctions, normées à l'unité, de l'espace de Hilbert $\mathcal{H}_{\hat{\mathbf{r}}}$ des fonctions de carré sommable de la direction (θ,φ) ; ces fonctions sont souvent appelées "fonctions de carré sommable sur la sphère" puisqu'à toute direction (θ,φ) correspond un point de la sphère de rayon unité. L'espace de Hilbert des fonctions d'onde spatiales a, quant à lui, une structure d'espace produit : $\mathcal{H}_{\mathbf{r}}=\mathcal{H}_r\otimes\mathcal{H}_{\hat{\mathbf{r}}}$. Puisque les Y_m^l sont fonctions propres des opérateurs L^2 et L_z

hermitiques, elles sont mutuellement orthogonales. Elles constituent donc une base orthonormée et satisfont une relation d'orthonormalité

$$\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_{-1}^{+1} \mathrm{d}\cos\theta\, \overline{Y^{l'}_{m'}(\theta,\varphi)}\, Y^l_m(\theta,\varphi) = \delta_{l'l}\,\delta_{m'm}\,, \tag{7.6.40}$$

et une relation de complétude :

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} Y^l_m(\theta,\varphi)\, \overline{Y^l_m(\theta',\varphi')} = \delta(\varphi-\varphi')\,\delta(\cos\theta-\cos\theta')\,. \tag{7.6.41}$$

La caractéristique *essentielle* des harmoniques sphériques réside dans leur transformation par rotation. L'ensemble des $\{Y^l_m\}$ pour un l donné sous-tend le sous-espace $h^{(l)}$ dans lequel agit la représentation irréductible $\mathcal{D}^{(l)}$ du groupe des rotations. Effectivement, on a d'après (7.4.40) :

$$\langle\theta,\varphi|U(\mathsf{R})|l,m\rangle = \sum_{m'=-l}^{+l} \mathsf{D}^{(l)}_{m'm}(\mathsf{R})\, Y^l_{m'}(\theta,\varphi)\,. \tag{7.6.42}$$

Dans l'élément de matrice du premier membre, on peut considérer que $U(\mathsf{R})$ agit vers la gauche. Le bra $\langle\theta,\varphi|U(\mathsf{R})$ est le conjugué du ket

$$\begin{aligned} U^\dagger(\mathsf{R})|\theta,\varphi\rangle &= U(\mathsf{R}^{-1})|\theta,\varphi\rangle \\ &= |\theta',\varphi'\rangle\,, \end{aligned} \tag{7.6.43}$$

en vertu de l'unitarité de la représentation $U(\mathsf{R})$, et où (θ,φ) et (θ',φ') désignent donc les coordonnées d'*une direction* $\hat{\mathbf{r}}$ de l'espace, avant et après l'application de la rotation R^{-1} *sur le référentiel* (point de vue passif adopté depuis la section 1A). La loi de transformation s'écrit donc :

$$Y^l_m(\theta',\varphi') = \sum_{m'=-l}^{+l} \mathsf{D}^{(l)}_{m'm}(\mathsf{R})\, Y^l_{m'}(\theta,\varphi)\,. \tag{7.6.44}$$

Dans cette formule, on peut considérer (θ,φ) et (θ',φ') comme les coordonnées de la direction $\hat{\mathbf{r}}$ et de la direction $\hat{\mathbf{r}}'$ résultant de l'application de la rotation R *à la direction* $\hat{\mathbf{r}}$ (rotation active). Cette relation entre $\hat{\mathbf{r}}$ et $\hat{\mathbf{r}}'$ est d'ailleurs contenue, par autoréférence, dans la formule (7.6.44) elle-même lorsqu'elle est spécialisée au cas $l=1$, voir exercice **7.17**.

Mentionnons enfin le cas particulier des harmoniques sphériques pour lesquelles $m=0$. Ces Y^l_0 sont sans dépendance azimutale (en φ) d'après (7.6.28). On peut montrer que ce sont des polynômes en $\cos\theta$, qui, à la normalisation près s'identifient aux polynômes de Legendre P_l :

$$Y^l_0(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\, P_l(\cos\theta) \tag{7.6.45}$$

(voir les exercices **7.28** et **7.29b**). Le tableau **7.3** résume les propriétés essentielles des harmoniques sphériques, cependant que le tableau **7.4** donne les premières harmoniques sphériques (pour les valeurs les plus basses de l et m, et suivant les conventions de phase les plus populaires) (voir exercice **7.29c**). Les propriétés (7.6.51) à (7.6.53) sont étudiées dans les exercices **7.33** à **7.36**.

Pour des fonctions dépendant de variables vectorielles, les harmoniques sphériques permettent des développements utilissimes en termes des coordonnées angulaires de ces variables. La formule (7.6.54) — qui sera démontrée sur la base d'arguments physiques dans la section 8D — et la formule (7.6.55) — démontrée dans l'exercice **7.48** — en donnent deux exemples majeurs.

Tableau 7.3

Propriétés des harmoniques sphériques

On note $\hat{\mathbf{r}}(\theta,\varphi)$ le vecteur unitaire défini par la direction (θ,φ) et l'on note $Y_m^l(\hat{\mathbf{r}})$ pour $Y_m^l(\theta,\varphi)$. Avec cette convention, on écrira :

$$\int_{\hat{\mathcal{S}}} \mathrm{d}^2\hat{r}\,\cdots := \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_{-1}^{+1} \mathrm{d}\cos\theta\,\cdots \tag{7.6.46}$$

(où $\hat{\mathcal{S}}$ est l'ensemble de toutes les directions) et

$$\delta^2(\hat{\mathbf{r}}-\hat{\mathbf{r}}') := \delta(\varphi-\varphi')\,\delta(\cos\theta-\cos\theta')\,. \tag{7.6.47}$$

Orthonormalité :

$$\int_{\hat{\mathcal{S}}} \mathrm{d}^2\hat{r}\,\overline{Y_{m'}^{l'}(\hat{\mathbf{r}})}\,Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}) = \delta_{l'l}\,\delta_{m'm} \tag{7.6.48}$$

Complétude :

$$\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} Y_m^l(\hat{\mathbf{r}})\,\overline{Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}')} = \delta^2(\hat{\mathbf{r}}-\hat{\mathbf{r}}') \tag{7.6.49}$$

Transformation par rotation active de la direction $\hat{\mathbf{r}}$:

$$Y_m^l(\mathsf{R}\,\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{m'=-l}^{+l} \mathsf{D}^{(l)}_{m'm}(\mathsf{R})\,Y_{m'}^l(\hat{\mathbf{r}}) \tag{7.6.50}$$

Théorème d'addition :

$$\sum_{m=-l}^{+l} \overline{Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}')}\,Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{2l+1}{4\pi}\,P_l(\hat{\mathbf{r}}'\cdot\hat{\mathbf{r}}) \tag{7.6.51}$$

Conjugaison :

$$\overline{Y_m^l(\hat{\mathbf{r}})} = (-)^m\,Y_{-m}^l(\hat{\mathbf{r}}) \tag{7.6.52}$$

Réflexion :

$$Y_m^l(-\hat{\mathbf{r}}) = (-)^l\,Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}) \tag{7.6.53}$$

Développements en harmoniques sphériques :

$$e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l(2l+1)j_l(pr)P_l(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}) = 4\pi\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} i^l j_l(pr)\overline{Y_m^l(\hat{\mathbf{r}})}\,Y_m^l(\hat{\mathbf{p}}) \tag{7.6.54}$$

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty}\frac{r_<^l}{r_>^l}\,P_l(\hat{\mathbf{r}}_1\cdot\hat{\mathbf{r}}_2) = 4\pi\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} i^l\frac{1}{2l+1}\frac{r_<^l}{r_>^l}\overline{Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}_1)}\,Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}_2) \tag{7.6.55}$$

où l'on a défini $r_< := \min(r_1,r_2)$, $r_> := \max(r_1,r_2)$

Tableau 7.4

Les premières harmoniques sphériques

$l = 0$

$$Y_0^0(\theta,\varphi) = \tfrac{1}{\sqrt{4\pi}} \tag{7.6.56}$$

$l = 1$

$$\begin{aligned} Y_1^1(\theta,\varphi) &= -\sqrt{\tfrac{3}{8\pi}}\,\sin\theta\, e^{i\varphi} \\ Y_0^1(\theta,\varphi) &= \sqrt{\tfrac{3}{4\pi}}\,\cos\theta \\ Y_{-1}^1(\theta,\varphi) &= \sqrt{\tfrac{3}{8\pi}}\,\sin\theta\, e^{-i\varphi} \end{aligned} \tag{7.6.57}$$

$l = 2$

$$\begin{aligned} Y_2^2(\theta,\varphi) &= \sqrt{\tfrac{15}{32\pi}}\,\sin^2\theta\, e^{2i\varphi} \\ Y_1^2(\theta,\varphi) &= -\sqrt{\tfrac{15}{8\pi}}\,\cos\theta\,\sin\theta\, e^{i\varphi} \\ Y_0^2(\theta,\varphi) &= \sqrt{\tfrac{5}{16\pi}}\,(3\cos^2\theta - 1) \\ Y_{-1}^2(\theta,\varphi) &= \sqrt{\tfrac{15}{8\pi}}\,\cos\theta\,\sin\theta\, e^{-i\varphi} \\ Y_{-2}^2(\theta,\varphi) &= \sqrt{\tfrac{15}{32\pi}}\,\sin^2\theta\, e^{-2i\varphi} \end{aligned} \tag{7.6.58}$$

La relation (7.6.44) permet de plus de mettre en évidence une relation étroite entre les harmoniques sphériques et les matrices de rotation réduites. Considérons en effet cette relation dans le cas où la direction initiale est celle de l'axe $\hat{\mathbf{z}}$, soit $(\theta = 0, \varphi = 0)$, et la direction finale est quelconque, soit (θ, φ) (nous supprimons les "primes" devenus superfétatoires). La rotation R adéquate est alors celle définie par ses angles d'Euler $(\alpha, \theta, \varphi)$, où l'angle α est arbitraire (attention à la dénomination inhabituelle des angles d'Euler). Utilisant la forme explicite (7.4.41) des matrices de rotation réduites, on a alors :

$$Y_m^l(\theta,\varphi) = \sum_{m'=-l}^{l} e^{i(m'\alpha + m\varphi)}\, \mathsf{d}^{(l)}_{m'm}(\theta)\, Y_{m'}^l(0,0)\,. \tag{7.6.59}$$

Le premier membre ne dépendant pas de l'angle α, force est de conclure que la somme du second membre ne peut comprendre que le terme $m' = 0$, c'est-à-dire que l'on a nécessairement $Y_m^l(0,0) = 0$ si $m \neq 0$; cela résulte aussi de la construction explicite des harmoniques sphériques vue plus haut : l'application de l'opérateur $(L_-)^{l-m}$ à $Y_l^l \propto (\sin\theta)^l$ montre que $Y_m^l \propto (\sin\theta)^m$. En vertu de (7.6.45), on a en fait :

$$Y_m^l(0,0) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\,\delta_{m\,0}\,. \tag{7.6.60}$$

Du coup, la relation (7.6.59) devient :

$$Y_m^l(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\, e^{im\varphi}\, \mathsf{d}^{(l)}_{0\,m}(\theta)\,. \tag{7.6.61}$$

7 Rotateurs et molécules

Après avoir considéré le moment angulaire orbital d'un quanton, nous allons maintenant aborder l'étude du moment angulaire associé au mouvement de rotation sur lui-même d'un corps étendu. Plutôt que d'envisager cette question de façon formelle, nous allons le faire à travers une des applications les plus importantes de la théorie du moment angulaire : la description du spectre de rotation des molécules polyatomiques. Cependant avant d'envisager cette étude proprement dite, il convient de discuter des caractéristiques spécifiques des spectres moléculaires.

En effet, alors que la structure quasi-ponctuelle du noyau à l'échelle atomique a pour conséquence que le spectre d'un atome est entièrement déterminé par ses transitions électroniques, il n'en va pas de même dans le cas d'une molécule polyatomique dont le "squelette nucléaire" possède une structure spatiale étendue à l'échelle atomique. À cette structure spatiale sont associés des degrés de liberté correspondant à l'orientation de la molécule dans l'espace d'une part, et aux positions relatives des noyaux la constituant d'autre part. Le spectre moléculaire va donc résulter de la combinaison de plusieurs phénomènes : rotation de la molécule sur elle-même, vibration des noyaux les uns par rapport aux autres et, enfin, transitions électroniques.

L'étude des spectres moléculaires est grandement facilitée par l'existence d'une hiérarchie des échelles d'énergie caractérisant les divers processus. On a déjà vu au chapitre 6, section 2A, que les échelles énergétiques des vibrations moléculaires et des excitations électroniques sont dans un rapport de l'ordre de $(m/M)^{1/2}$, où m est la masse de l'électron et M une masse caractéristique des noyaux en vibration. L'ordre de grandeur de l'énergie de rotation d'une molécule polyatomique s'obtient facilement en remarquant que, classiquement, pour un solide, l'énergie cinétique de rotation est donnée par

$$E_{\text{rot}} \approx \frac{\mathbf{l}^2}{2\mathcal{I}}\,, \tag{7.7.1}$$

où $\mathbf{l}$ est le moment angulaire et $\mathcal{I}$ un moment d'inertie caractéristique du solide. L'ordre de grandeur de $|\mathbf{l}|$ est ici celui de la constante quantique $\hbar$. Celui du moment d'inertie est évalué selon

$$\mathcal{I} \approx M\, a_0^2\,, \tag{7.7.2}$$

où M est encore une masse nucléaire caractéristique, et où le rayon de Bohr $a_0 := \hbar^2/me^2$ (voir *Rudiments*, chapitre 1, section 4) donne l'ordre de grandeur des distances entre atomes au sein de la molécule. Il vient :

$$E_{\text{rot}} \approx \frac{m^2e^4}{M\hbar^2} = \frac{m}{M}\,\text{Ry}\,, \tag{7.7.3}$$

où $\text{Ry} := me^4/\hbar^2$ est l'ordre de grandeur des excitations électroniques. Les vibrations moléculaires sont, quant à elles, caractérisées par l'échelle énergétique

$$E_{\text{vib}} \approx \sqrt{\frac{m}{M}}\,\text{Ry}\,. \tag{7.7.4}$$

D'où la hiérarchie annoncée des échelles d'énergie :

$$E_{\text{rot}} \;:\; E_{\text{vib}} \;:\; E_{\text{él}} \approx \frac{m}{M} \;:\; \sqrt{\frac{m}{M}} \;:\; 1\,. \tag{7.7.5}$$

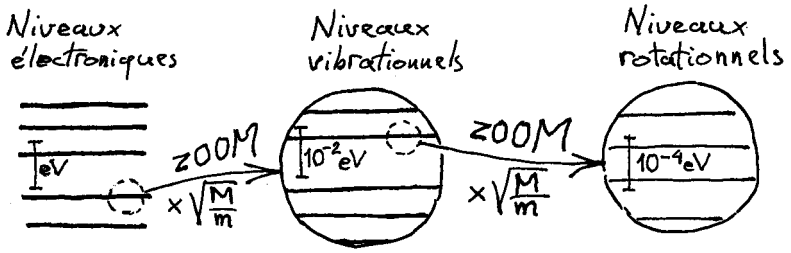


FIG. 7.7 – **La hiérarchie des niveaux d'énergie d'une molécule**

Dans le cas de la molécule de monoxyde de carbone CO considérée au chapitre 6, le facteur $(m/M)^{1/2}$ est de l'ordre de 10^{-2}. La séparation nette entre les différentes échelles énergétiques permet, en première et bonne approximation, une étude séparée des différents processus — rotation, vibration, excitations électroniques — mis en jeu.

En résumé, la structure principale d'un spectre moléculaire est donnée par les niveaux électroniques de la molécule. Chacun de ces niveaux possède une sous-structure déterminée par des niveaux vibrationnels, chacun de ces derniers présentant à son tour une sous-structure de niveaux rotationnels (figure **7.7**). Si l'on s'intéresse à des processus ne mettant en jeu que de faibles énergies (inférieures à 10^{-4} eV), on peut considérer les noyaux constituant la molécule comme fixes les uns par rapport aux autres, ignorant ainsi les vibrations, liés par le cortège d'électrons dont on peut aussi négliger les transitions. Seuls les degrés de liberté associés à la rotation de la molécule sur elle-même contribuent alors à ses propriétés spectrales à cette échelle.

A Cas des molécules linéaires

Considérons tout d'abord le cas le plus simple du spectre de rotation d'une molécule linéaire telle que CO, H Cl, H_2 ou CO_2 dont les noyaux définissent un axe. Parmi celles-ci nous n'envisagerons que le cas de molécules diatomiques, le cas polyatomique ($\mathcal{N} > 2$) linéaire relevant exactement des mêmes considérations. En l'absence de forces extérieures, la molécule tourne autour de son centre d'inertie O, considéré comme origine des positions, à la vitesse angulaire $\boldsymbol{\omega}$. Un tel système, dont les seuls degrés de liberté internes sont ceux correspondant à l'orientation spatiale de l'axe de la molécule, spécifiée par deux angles θ et φ (voir figure **7.8**) est appelé "rotateur linéaire".

Classiquement, si l'on repère le mouvement de chaque noyau, de masse m_k, $k = 1, 2$, par sa position $\mathbf{r}^{(k)}$ et sa vitesse $\mathbf{v}^{(k)}$ — dans un référentiel inertiel $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$ lié à O —, le moment angulaire de la molécule par rapport à O est donné par :

$$\mathbf{l} = \mathbf{r}^{(1)} \wedge m_1 \mathbf{v}^{(1)} + \mathbf{r}^{(2)} \wedge m_2 \mathbf{v}^{(2)} \,, \tag{7.7.6}$$

qui est manifestement orthogonal à l'axe joignant les deux noyaux. En l'absence de forces extérieures, le moment angulaire $\mathbf{l}$ est constant si bien que le mouvement de la molécule s'effectue dans un plan orthogonal à $\mathbf{l}$. En outre, si l'on schématise la molécule par un système rigoureusement unidimensionnel, seules les rotations de son axe — et non les rotations autour de cet axe — ont un rôle

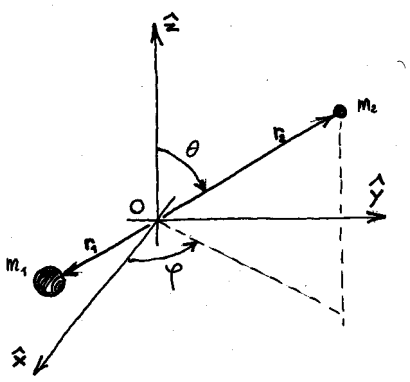


FIG. 7.8 – **Le rotateur linéaire**
Le rotateur linéaire est un système défini par sa seule orientation spatiale, repérée par l'angle zénithal θ et l'angle azimutal φ.

dynamique. En pratique, on peut donc considérer que seule la composante de $\boldsymbol{\omega}$ parallèle à $\mathbf{l}$ est non nulle. On trouve alors :

$$\mathbf{l} = \mathcal{I}\boldsymbol{\omega} \,, \tag{7.7.7}$$

où nous avons utilisé l'expression de la vitesse d'un point d'un solide en rotation instantanée à la vitesse angulaire $\boldsymbol{\omega}$, soit $\mathbf{v}^{(k)} = \boldsymbol{\omega} \wedge \mathbf{r}^{(k)}$. Dans (7.7.7), $\mathcal{I} = m_1(\mathbf{r}^{(1)})^2 + m_2(\mathbf{r}^{(2)})^2$ est le moment d'inertie du rotateur par rapport à l'axe de rotation. Il caractérise la distribution de masses de la molécule par rapport à cet axe. Enfin l'énergie classique du rotateur s'écrit, compte tenu de ce qui précède :

$$E = \tfrac{1}{2}m_1(\mathbf{v}^{(1)})^2 + \tfrac{1}{2}m_2(\mathbf{v}^{(2)})^2 = \frac{1}{2\mathcal{I}}\, l^2 \,. \tag{7.7.8}$$

Considérons maintenant le système quantique analogue, ou rotateur quantique linéaire, de hamiltonien

$$H = \frac{1}{2\mathcal{I}}\, L^2 \,, \tag{7.7.9}$$

où $\mathbf{L}$ est l'opérateur moment angulaire. Dans l'expression (7.7.9), $\mathcal{I}$ reste une grandeur purement numérique, dépendant de la structure géométrique de la molécule, structure supposée rigide puisque les transitions correspondant à l'excitation du degré de liberté associé à la distance inter-nucléaire sont négligées. Les valeurs propres de H, c'est-à-dire les niveaux d'énergie du rotateur, s'obtiennent immédiatement à partir des valeurs propres de l'opérateur $\mathbf{L}^2$; il vient :

$$E_l = \frac{l(l+1)}{2\mathcal{I}} \,, \qquad l = 0, 1, 2, \ldots \tag{7.7.10}$$

Les états propres de H peuvent être pris comme des états propres communs à $\mathbf{L}^2$ et L_z, c'est-à-dire les états $|l, m\rangle$ soit, en réalisation "$\mathbf{r}$", les harmoniques sphériques $Y_m^l(\theta, \varphi)$ qui donnent l'amplitude de probabilité de transition depuis l'état propre $|l, m\rangle$, vers un état propre d'orientation défini par les angles (θ, φ). Algébriquement, la description du rotateur quantique se ramène donc à l'étude

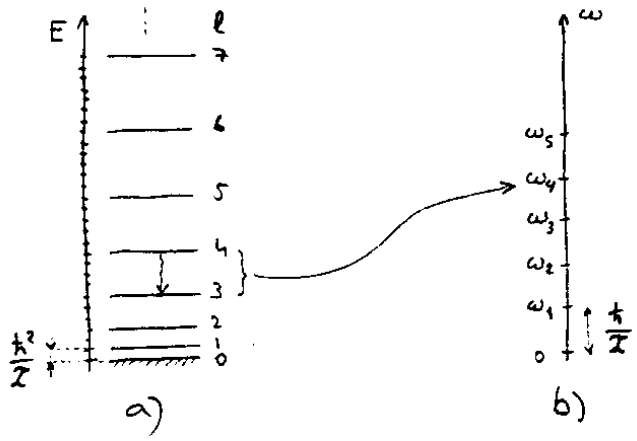


FIG. 7.9 – **Le spectre du rotateur linéaire**
a) Les niveaux d'un rotateur linéaire sont espacés en progression arithmétique : $E_l - E_{l-1} = \hbar^2 l/\mathcal{I}$.
b) Les transitions entre ces niveaux engendrent donc un spectre de raies uniformément espacées de $\Delta\omega_l = \hbar/\mathcal{I}$.

des propriétés de rotation d'un quanton unique. Chaque niveau d'énergie est dégénéré $2l + 1$ fois, dégénérescence due à l'invariance par rotation du hamiltonien H.

Le modèle développé ici décrit fort bien les propriétés de rotation des molécules diatomiques, telles que H Cl dont le spectre de rotation observé est constitué de raies régulièrement espacées (figure **7.9**). En outre, l'émission d'un photon à partir d'un niveau excité E_l ne conduit qu'au niveau E_{l-1}, à cause, nous le verrons bientôt (section 10), de la conservation du moment angulaire total. L'énergie emportée par le photon est donc $E_l - E_{l-1}$ et sa pulsation vaut $\omega_l = (E_l - E_{l-1})/\hbar$, soit :

$$\omega_l = \frac{\hbar}{\mathcal{I}}\, l\,; \tag{7.7.11}$$

où nous avons explicitement rétabli la constante quantique. Numériquement, cela conduit à des longueurs d'onde dans la gamme de 10^{-3} à 10^{-1} cm, c'est-à-dire dans l'infrarouge lointain. La mesure du spectre de rotation d'une molécule diatomique confirme la validité de la formule (7.7.11) et donne directement accès à son moment d'inertie, donc à sa taille (exercice **7.40**). On peut même raffiner le modèle et tenir compte de la non-rigidité des molécules. Le principal phénomène en jeu est celui de "distorsion centrifuge" : sous l'effet des forces centrifuges dues à la rotation les noyaux s'écartent l'un de l'autre, d'où une augmentation du moment d'inertie de la molécule. Il s'ensuit un rapprochement des niveaux d'énergie par rapport au cas strictement rigide. La prise en compte de cet effet conduit assez simplement à améliorer l'accord entre théorie et expérience (exercice **7.41**).

Un deuxième effet — il y en a encore d'autres ! — dit de "statistique nucléaire" doit aussi être considéré dans le cas où les deux noyaux sont identiques. Le traitement ci-dessus supposait implicitement que les deux noyaux constituant la molécule étaient de nature différente (molécules hétéronucléaires). Si tel n'est

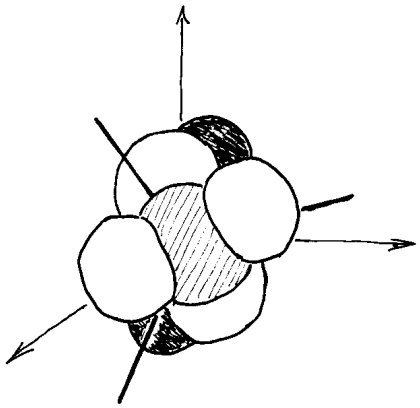


FIG. 7.10 – **Une molécule non-linéaire**
L'orientation de la molécule (H_2SO_4 ici) par rapport à un référentiel inertiel (axes en traits fins) lié à son centre d'inertie, est entièrement spécifiée par un trièdre (traits pleins) lié à la molécule.

pas le cas (molécules homonucléaires), il faut tenir compte de l'indiscernabilité des noyaux identiques. L'opération de symétrie de la molécule par rapport à son centre doit alors laisser invariante sa fonction d'onde... à une éventuelle phase près, déterminée par le caractère bosonique ou fermionique des quantons identiques. Pour nous en tenir au cas le plus simple (et ne pas anticiper sur les traitements ultérieurs du spin, section 9, de la composition des moments angulaires, section 10, et des statistiques quantiques, ~~chapitre 12~~), considérons par exemple la molécule O_2. Aux échelles d'énergie qui nous concernent ici, chaque noyau d'oxygène reste dans son état fondamental, de spin 0, et se comporte à toute fin pratique comme un boson (voir section 5) "élémentaire" sans degré de liberté interne. La fonction d'onde de la molécule doit ainsi être strictement invariante par rapport à l'échange des deux noyaux. Mais cet échange est équivalent à une réflexion par rapport à l'origine (au centre d'inertie de la molécule), réflexion qui, sur une fonction propre Y_m^l du hamiltonien se traduit par un facteur $(-)^l$. Cette contrainte réduit le spectre des valeurs propres du hamiltonien de la molécule (par rapport au spectre du rotateur linéaire) aux seules valeurs de l paires.

B Cas des molécules non-linéaires

Intéressons-nous maintenant au cas d'une molécule libre constituée d'un nombre $\mathcal{N} > 2$ d'atomes non alignés. Puisque les noyaux sont toujours supposés fixes les uns par rapport aux autres, les seuls degrés de liberté interne associés à un tel système sont encore ceux caractérisant l'orientation de la molécule dans l'espace. L'orientation de la molécule est spécifiée par celle d'un système d'axes qui lui sont liés, figure **7.10**, autrement dit par trois paramètres (par exemple trois angles d'Euler). Un tel système est appelé rotateur non-linéaire, ou simplement rotateur.

a) Étude classique

Pour un ensemble rigide de $\mathcal{N}$ particules classiques en mouvement autour de son centre d'inertie O avec la vitesse angulaire instantanée $\boldsymbol{\omega}$, le moment angulaire par rapport à O, dans le référentiel inertiel $(\mathrm{O}; \hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$, est donné par :

$$\begin{aligned}
\mathbf{l} &= \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \mathbf{r}^{(k)} \wedge m_k \mathbf{v}^{(k)} \\
&= \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} m_k \, \mathbf{r}^{(k)} \wedge \big(\boldsymbol{\omega} \wedge \mathbf{r}^{(k)}\big) \\
&= \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} m_k \left[\big(\mathbf{r}^{(k)} \cdot \mathbf{r}^{(k)}\big)\boldsymbol{\omega} - \big(\mathbf{r}^{(k)} \cdot \boldsymbol{\omega}\big)\mathbf{r}^{(k)}\right] ,
\end{aligned} \tag{7.7.12}$$

où l'état de mouvement de chaque particule k, de masse m_k, est caractérisé par sa position $\mathbf{r}^{(k)}$ et sa vitesse $\mathbf{v}^{(k)}$. Dans (7.7.12), nous avons à nouveau utilisé l'expression de la vitesse d'un point d'un solide en rotation instantanée avec la vitesse angulaire $\boldsymbol{\omega}$, soit $\mathbf{v}^{(k)} = \boldsymbol{\omega} \wedge \mathbf{r}^{(k)}$.

La composante l_i du moment angulaire dans une base quelconque s'écrit, en faisant usage de la convention d'Einstein pour les indices désignant les composantes de vecteurs :

$$\begin{aligned}
l_i &= \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} m_k \left(\mathbf{r}^{(k)} \cdot \mathbf{r}^{(k)} \, \omega_i - \mathbf{r}^{(k)} \cdot \boldsymbol{\omega} \, r_i^{(k)}\right) \\
&= \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} m_k \left(\mathbf{r}^{(k)} \cdot \mathbf{r}^{(k)} \, \omega_j \delta_{ij} - r_j^{(k)} \omega_j \, r_i^{(k)}\right) \\
&= \left[\sum_{k=1}^{\mathcal{N}} m_k \left(\mathbf{r}^{(k)} \cdot \mathbf{r}^{(k)} \, \delta_{ij} - r_i^{(k)} r_j^{(k)}\right)\right] \omega_j \\
&= \mathcal{I}_{ij} \, \omega_j \, ,
\end{aligned} \tag{7.7.13}$$

où l'on a introduit les composantes $\mathcal{I}_{ij}$ du tenseur d'inertie, constituant la "matrice d'inertie" :

$$\mathcal{I}_{ij} := \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} m_k \left(\mathbf{r}^{(k)} \cdot \mathbf{r}^{(k)} \, \delta_{ij} - r_i^{(k)} r_j^{(k)}\right) . \tag{7.7.14}$$

La matrice des $\mathcal{I}_{ij}$ est symétrique. Dans une base orthonormée, les coefficients diagonaux sont du type

$$\mathcal{I}_{xx} = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} m_k \left[(y^{(k)})^2 + (z^{(k)})^2\right] , \tag{7.7.15}$$

et les coefficients hors diagonale du type

$$\mathcal{I}_{xy} = -\sum_{k=1}^{\mathcal{N}} m_k \, x^{(k)} y^{(k)} . \tag{7.7.16}$$

Les coefficients diagonaux $\mathcal{I}_{xx}$, $\mathcal{I}_{yy}$, $\mathcal{I}_{zz}$ sont appelés "moments d'inertie" par rapport aux axes du trièdre $(\mathrm{O};\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}},\hat{\mathbf{z}})$.

La relation (7.7.13) entre les composantes du moment angulaire $\mathbf{l}$ et celles de la vitesse angulaire instantanée $\boldsymbol{\omega}$ montre que, contrairement au cas du rotateur linéaire, $\mathbf{l}$ et $\boldsymbol{\omega}$ ne sont, en général, pas parallèles : chaque composante du moment angulaire est une combinaison linéaire des composantes de la vitesse angulaire. Une autre difficulté provient du fait que les coordonnées $(x^{(k)}, y^{(k)}, z^{(k)})$ sont des fonctions, en général compliquées, du temps, comme d'ailleurs les composantes de la vitesse angulaire $\boldsymbol{\omega}$. Ces deux difficultés peuvent cependant être en partie surmontées en considérant la relation (7.7.13) dans une base liée à la molécule. Dans une telle base, par essence non-inertielle, la répartition des masses est indépendante du temps, ainsi donc que les composantes du tenseur d'inertie qui sont alors des quantités intrinsèques au rotateur, c'est-à-dire indépendantes de son mouvement.

Une simplification supplémentaire est possible. En effet, la matrice d'inertie, en tant que matrice symétrique et réelle, est diagonalisable. Ses vecteurs propres normés $(\hat{\mathbf{e}}^X, \hat{\mathbf{e}}^Y, \hat{\mathbf{e}}^Z)$ forment une base orthonormée, dite "base principale", rigidement liée au rotateur, dans laquelle la matrice d'inertie est diagonale :

$$\left(\mathcal{I}_{ij}\right) = \begin{pmatrix} \mathcal{I}^X & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{I}^Y & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{I}^Z \end{pmatrix} . \tag{7.7.17}$$

Dans cette base, les composantes du moment angulaire $\mathbf{l}$, notées l^J, s'écrivent :

$$\begin{cases} l^X = \mathcal{I}^X \omega^X , \\ l^Y = \mathcal{I}^Y \omega^Y , \\ l^Z = \mathcal{I}^Z \omega^Z , \end{cases} \tag{7.7.18}$$

en termes des valeurs propres de la matrice d'inertie et des composantes de la vitesse angulaire. On notera que les composantes ω^J restent, en général, des fonctions du temps. Les axes portant la base principale $(\hat{\mathbf{e}}^X, \hat{\mathbf{e}}^Y, \hat{\mathbf{e}}^Z)$ sont appelés "axes principaux", et les trois composantes $\mathcal{I}^J$ "moments d'inertie principaux".

Les valeurs relatives des moments d'inertie principaux conduisent à une classification des rotateurs. Lorsque les trois moments d'inertie principaux sont égaux, le rotateur est dit "sphérique". Si deux seulement des moments d'inertie sont égaux, le rotateur est dit "cylindrique". Lorsque les trois moments d'inertie sont différents, il est dit "asymétrique". Ces dénominations ne sont, bien sûr, pas dues au hasard. Les directions des axes principaux et les valeurs des moments d'inertie principaux sont intimement liées aux propriétés de symétrie du rotateur. En particulier, les axes de symétrie du rotateur, s'il en existe, sont des axes principaux. À titre d'illustration, considérons le cas où le rotateur présente une symétrie de révolution autour de l'axe $\hat{\mathbf{e}}^Z$. Les coefficients $\mathcal{I}^{YZ} = -\sum m_k Y^{(k)} Z^{(k)}$ ou $\mathcal{I}^{XZ} = -\sum m_k X^{(k)} Z^{(k)}$ sont nuls car pour toute contribution $Y^{(k)}Z^{(k)}$ à la première somme par exemple, existe aussi une contribution $Y^{(k)}Z^{(k)} = -Y^{(k)}Z^{(k)}$ (rotation de π). L'axe $\hat{\mathbf{e}}^Z$ est donc axe principal. En outre, pour une raison analogue (rotation de $\pi/2$), les moments d'inertie principaux $\mathcal{I}^X = \sum m_k \big[(Y^{(k)})^2 + (Z^{(k)})^2\big]$ et $\mathcal{I}^Y = \sum m_k \big[(X^{(k)})^2 + (Z^{(k)})^2\big]$ sont égaux. On se persuadera de plus aisément que si le rotateur présente un plan de symétrie, le centre d'inertie O appartient à ce plan et la normale à ce

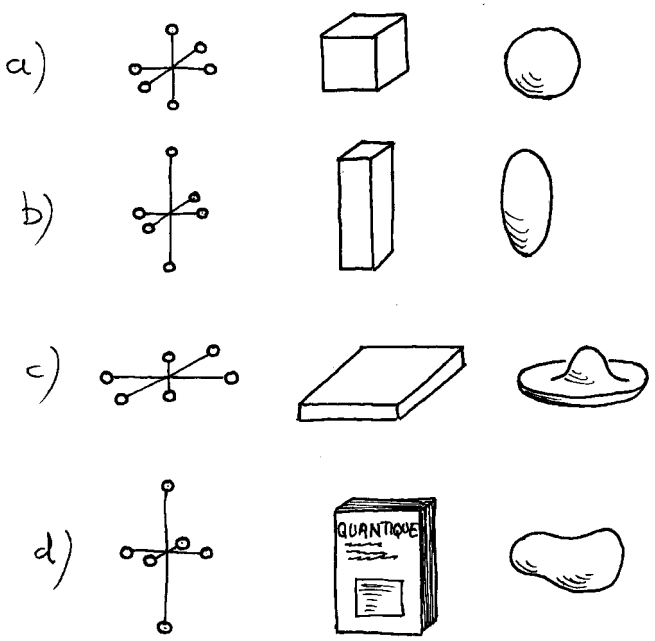


FIG. 7.11 – **Les types de rotateurs**
Quelques répartitions de masses correspondant à des rotateurs respectivement sphérique (a), cylindrique allongé (b), cylindrique aplati (c), asymétrique (d).

plan passant par O est un axe principal. On introduit la dénomination suivante : un axe est dit "d'ordre n" si la molécule est invariante sous les rotations d'angle $2\pi/n$ autour de cet axe. Or on montre qu'un axe d'ordre 3 ou plus, c'est-à-dire caractérisant une invariance du système sous les rotations de 120° ou moins, est en fait un axe de symétrie de "révolution" au sens où les moments d'inertie par rapport à tout axe orthogonal à cet axe sont égaux.

Pour une répartition de masse continue, le cas sphérique correspondrait par exemple au ballon de football (mais aussi aux cubes d'enfants) et le cas asymétrique à la pomme de terre... non calibrée. Dans le cas cylindrique, on distingue deux sous-catégories : le cas cylindrique allongé dans lequel $\mathcal{I}^Z < \mathcal{I}^X = \mathcal{I}^Y$ — le ballon de rugby — et le cas cylindrique aplati dans lequel $\mathcal{I}^Z > \mathcal{I}^X = \mathcal{I}^Y$ — la soucoupe volante.

Pour les molécules, la répartition de masse est de nature discrète mais la classification est la même. Il existe ainsi des molécules "cylindriques", par exemple NH_3 et CH_3Cl. Ici aussi l'on distingue les molécules du type "cylindrique allongé" (CH_3Cl) et les molécules du type "cylindrique aplati" ($CHCl_3$ et C_6H_6). S'il existe plusieurs axes d'ordre 3 ou plus, la molécule est alors du type "sphérique". C'est le cas de CCl_4 et CH_4. Dans les autres cas, hormis celui déjà considéré où l'un des moments d'inertie est nul, qui correspond à la molécule linéaire (CO_2 et HCl), la molécule est du type "asymétrique" (CH_2Cl_2), voir la figure **7.11**.

Revenons à l'étude de la dynamique du rotateur. Son énergie cinétique dans

le référentiel inertiel lié au centre d'inertie s'écrit

$$\begin{aligned} E &= \tfrac{1}{2}\sum_{k=1}^{\mathcal{N}} m_k\, \mathbf{v}^{(k)}\cdot\mathbf{v}^{(k)} \\ &= \tfrac{1}{2}\sum_{k=1}^{\mathcal{N}} m_k\, \mathbf{v}^{(k)}\cdot\big(\boldsymbol{\omega}\wedge\mathbf{r}^{(k)}\big) \\ &= \tfrac{1}{2}\,\boldsymbol{\omega}\cdot\left(\sum_{k=1}^{\mathcal{N}} m_k\,\mathbf{r}^{(k)}\wedge\mathbf{v}^{(k)}\right) \\ &= \tfrac{1}{2}\,\boldsymbol{\omega}\cdot\mathbf{l}\,, \end{aligned} \tag{7.7.19}$$

et en utilisant la relation (7.7.13), dans une base quelconque :

$$E = \tfrac{1}{2}\,\omega_i\mathcal{I}_{ij}\omega_j\,. \tag{7.7.20}$$

Exprimée dans la base principale où la matrice d'inertie est diagonale, cette énergie s'écrit :

$$E = \tfrac{1}{2}\sum_J \mathcal{I}^J\big(\omega^J\big)^2\,, \tag{7.7.21}$$

où, rappelons-le, les moments d'inertie $\mathcal{I}^J$ sont constants et les composantes ω^J, elles, a priori dépendantes du temps. Grâce à (7.7.18), il vient

$$E = \sum_J \frac{(l^J)^2}{2\mathcal{I}^J} = \frac{(l^X)^2}{2\mathcal{I}^X} + \frac{(l^Y)^2}{2\mathcal{I}^Y} + \frac{(l^Z)^2}{2\mathcal{I}^Z}\,, \tag{7.7.22}$$

qui généralise l'expression (7.7.8) au cas d'un rotateur non-linéaire. Cette expression va servir de point de départ à l'étude du rotateur quantique.

b) Le rotateur quantique

Le rotateur le plus général est donc défini par le hamiltonien

$$H = \frac{1}{2\mathcal{I}^X}\big(L^X\big)^2 + \frac{1}{2\mathcal{I}^Y}\big(L^Y\big)^2 + \frac{1}{2\mathcal{I}^Z}\big(L^Z\big)^2\,. \tag{7.7.23}$$

Dans cette expression, $\mathcal{I}^X$, $\mathcal{I}^Y$ et $\mathcal{I}^Z$ sont les composantes du tenseur d'inertie sur les axes principaux du rotateur. Puisque, dans toute base liée au rotateur, la distribution de masse est indépendante du temps, ces grandeurs peuvent être considérées comme des paramètres numériques fixés. Les grandeurs L^X, L^Y et L^Z sont les projections du moment angulaire sur les axes principaux. Ces grandeurs, dites "composantes internes" du moment angulaire, jouent un rôle clé dans l'étude de la dynamique du rotateur quantique. Le point capital est que le référentiel lié au rotateur doit être considéré comme un objet dynamique quantique, à la différence du référentiel inertiel. En d'autres termes, si les vecteurs unitaires $(\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}},\hat{\mathbf{z}})$ de la base inertielle sont toujours des vecteurs ordinaires (à valeurs numériques), les vecteurs unitaires de la base principale sont — en tant que grandeurs physiques dynamiques du système quantique — des opérateurs vectoriels agissant dans l'espace des états ; on peut s'en convaincre en considérant qu'ils sont déterminés par les positions des noyaux de la molécule, elles-mêmes grandeurs physiques quantiques. Ils sont donc affectés par

l'action du moment angulaire $\mathbf{L}$ au même titre que n'importe quelle grandeur vectorielle caractérisant la dynamique d'un système quantique. Pour expliciter la nature opératorielle de cette base principale, nous en noterons les vecteurs à l'aide de lettres capitales, soit $\hat{\mathbf{E}}^X$, $\hat{\mathbf{E}}^Y$, $\hat{\mathbf{E}}^Z$. Si l'on note E^I_j la projection du vecteur $\hat{\mathbf{E}}^I$ $(I = X, Y, Z)$ sur un vecteur $\hat{\mathbf{j}}$ $(j = x, y, z)$ quelconque de la base inertielle, c'est-à-dire $E^I_j := \hat{\mathbf{E}}^I \cdot \hat{\mathbf{j}}$, on a

$$[L_i, E^I_j] = i\,\varepsilon_{ijk}\,E^I_k\,. \tag{7.7.24}$$

Notons par ailleurs que, fonctions des opérateurs positions des noyaux dont les composantes commutent, les composantes des vecteurs unitaires internes $\hat{\mathbf{E}}^I$ commutent également :

$$[E^I_i, E^J_k] = 0\,. \tag{7.7.25}$$

Les opérateurs $(\hat{\mathbf{E}}^X, \hat{\mathbf{E}}^Y, \hat{\mathbf{E}}^Z)$ peuvent donc être diagonalisés simultanément. On notera $(\hat{\mathbf{e}}^X, \hat{\mathbf{e}}^Y, \hat{\mathbf{e}}^Z)$ un triplet de leurs valeurs propres. Ce sont des vecteurs de l'espace euclidien, assimilables à la base principale d'un rotateur classique, d'où la notation choisie par analogie. Les composantes internes du moment angulaire s'écrivent

$$L^X = \mathbf{L}\cdot\hat{\mathbf{E}}^X\,,\quad L^Y = \mathbf{L}\cdot\hat{\mathbf{E}}^Y\,,\quad L^Z = \mathbf{L}\cdot\hat{\mathbf{E}}^Z\,, \tag{7.7.26}$$

produits scalaires de *deux* opérateurs vectoriels.

c) Relations de commutation des composantes internes L^I

Établissons les relations de commutation des composantes internes du moment angulaire. On a, en utilisant (7.7.26) et — ne l'oublions pas — la convention d'Einstein :

$$\begin{aligned}[L^I, L^J] &= [\mathbf{L}\cdot\hat{\mathbf{E}}^I, \mathbf{L}\cdot\hat{\mathbf{E}}^J]\\ &= [L_iE^I_i, L_jE^J_j]\\ &= L_i[E^I_i, L_j]E^J_j + L_j[L_i, E^J_j]E^I_i + L_iL_j[E^I_i, E^J_j] + [L_i, L_j]E^J_jE^I_i\,.\end{aligned} \tag{7.7.27}$$

Compte tenu de (7.7.25), puis de (7.7.24), il vient alors :

$$\begin{aligned}[L^I, L^J] &= -L_i[L_j, E^I_i]E^J_j + L_j[L_i, E^J_j]E^I_i + [L_i, L_j]E^J_jE^I_i\\ &= -iL_i\varepsilon_{jik}E^I_kE^J_j + iL_j\varepsilon_{ijk}E^J_kE^I_i + i\varepsilon_{ijk}L_kE^J_jE^I_i\\ &= -iL_i\varepsilon_{ikj}E^I_kE^J_j + i\varepsilon_{jki}L_jE^J_kE^I_i - i\varepsilon_{kji}L_kE^J_jE^I_i\\ &= -iL_i\big(\hat{\mathbf{E}}^I\wedge\hat{\mathbf{E}}^J\big)_i\,.\end{aligned} \tag{7.7.28}$$

Puisque les vecteurs $\hat{\mathbf{E}}^I$ forment une base orthonormée, on obtient

$$[L^I, L^J] = -iL_i\big(\varepsilon^{IJK}\hat{\mathbf{E}}^K\big)_i = -i\varepsilon^{IJK}L_iE^K_i\,, \tag{7.7.29}$$

et, finalement :

$$[L^I, L^J] = -i\varepsilon^{IJK}L^K\,. \tag{7.7.30}$$

Cette relation montre que les composantes du moment cinétique dans la base principale obéissent à des relations de commutation analogues à celles de ses composantes dans une base inertielle, au signe près.

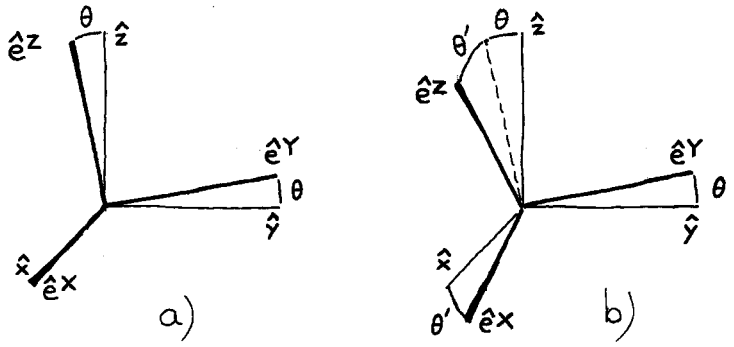


FIG. 7.12 – **Rotations de la base principale par rapport à ses axes**
La base principale $(\hat{\mathbf{e}}^X, \hat{\mathbf{e}}^Y, \hat{\mathbf{e}}^Z)$, liée au rotateur, coïncide initialement avec la base inertielle $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$.
a) Une première rotation d'angle θ autour de $\hat{\mathbf{e}}^X = \hat{\mathbf{x}}$.
b) Une deuxième rotation d'angle θ' autour de $\hat{\mathbf{e}}^Y$.

L'irruption de ce signe n'est pas anecdotique. Pour en comprendre la raison, de nature géométrique, analysons l'effet d'une succession de deux rotations, représentée dans l'espace des états par l'opérateur unitaire

$$U = \exp(iL^Y\theta')\exp(iL^X\theta) \tag{7.7.31}$$

appliquée au rotateur ou, plus précisément, à sa base principale. On choisit la base inertielle en sorte qu'elle coïncide avec le triplet propre $(\hat{\mathbf{e}}^X, \hat{\mathbf{e}}^Y, \hat{\mathbf{e}}^Z)$ de la base principale avant l'opération, ce qui permet un raisonnement purement géométrique. La première rotation fait tourner la base principale d'un angle θ autour de l'axe $\hat{\mathbf{e}}^X$ (ou indifféremment $\hat{\mathbf{x}}$) (figure **7.12a**). Mais puisque les composantes L^J se réfèrent, par définition même, à la base principale, la seconde rotation, d'angle θ', a comme axe, non pas $\hat{\mathbf{y}}$ mais l'axe $\hat{\mathbf{e}}^Y$ déduit de $\hat{\mathbf{y}}$ par la rotation d'axe $\hat{\mathbf{e}}^X$ et d'angle θ (figure **7.12b**).

Déterminons maintenant la forme de l'opérateur réalisant la transformation (7.7.31) en termes de rotations autour des axes de la base inertielle. La première rotation est définie par l'opérateur $\exp(iL^X\theta)$, qui s'écrit également $\exp(iL_x\theta)$. La première rotation $\exp(iL_x\theta)$ amenant l'axe $\hat{\mathbf{y}}$ en coïncidence avec $\hat{\mathbf{e}}^Y$, la seconde rotation $\exp(iL^Y\theta')$ s'écrit, d'après la formule générale de changement de référentiel (7.1.25) :

$$\exp(iL^Y\theta') = \exp(iL_x\theta)\exp(iL_y\theta')\exp(-iL_x\theta)\,. \tag{7.7.32}$$

L'opérateur U représentant le produit de ces deux rotations (7.7.31) s'écrit donc aussi bien :

$$U = \exp(iL_x\theta)\exp(iL_y\theta')\,. \tag{7.7.33}$$

On peut vérifier graphiquement (figure **7.13**) que les deux expressions (7.7.31) et (7.7.33) sont bien équivalentes.

En comparant ces deux expressions, on voit que du point de vue de la base inertielle les rotations s'effectuent *dans l'ordre inverse* de leur succession dans la base principale. Ce résultat se généralise aisément au cas d'un nombre arbitraire de rotations. Ceci nous permet de retrouver les relations de commutation

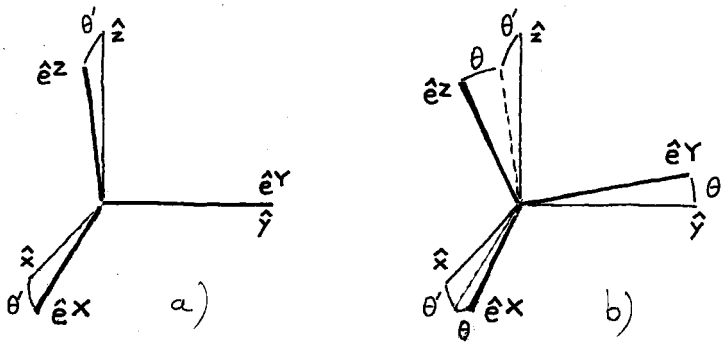


FIG. 7.13 – **Rotations de la base principale par rapport à la base inertielle** Toujours en partant d'une base principale $(\hat{\mathbf{e}}^X, \hat{\mathbf{e}}^Y, \hat{\mathbf{e}}^Z)$ qui coïncide initialement avec la base inertielle $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$, deux rotations successives autout des axes de la base inertielle conduisent à la même orientation finale de la base principale.
a) Une première rotation d'angle θ' autour de $\hat{\mathbf{y}}$.
b) Une deuxième rotation d'angle θ autour de $\hat{\mathbf{x}}$.

(7.7.30) à partir de la relation (7.2.14) qui a permis d'établir les relations de commutation des composantes du moment angulaire du rotateur dans la base inertielle. En termes des composantes L_i dans la base inertielle, l'équation (7.2.15) s'écrit

$$\exp(-iL_y\theta')\exp(-iL_x\theta)\exp(iL_y\theta')\exp(iL_x\theta) \sim \exp(iL_z\theta'\theta)\,, \qquad (7.7.34)$$

avec $\theta, \theta' \ll 1$. Exprimant maintenant cette relation en termes des composantes L^J, on obtient (exercice **7.44**) :

$$\exp(iL^X\theta)\exp(iL^Y\theta')\exp(-iL^X\theta)\exp(-iL^Y\theta') \sim \exp(iL^Z\theta'\theta)\,, \qquad (7.7.35)$$

et développant chaque membre au second ordre en θ, θ', il vient :

$$-[L^X, L^Y] = iL^Z\,. \qquad (7.7.36)$$

Ainsi, le changement de signe — dans les relations de commutation entre les composantes du moment angulaire dans la base principale — a-t-il une interprétation géométrique directe.

d) Diagonalisation du moment angulaire du rotateur

Les relations de commutation (7.7.30) montrent que les composantes internes L^I du moment angulaire engendrent la même algèbre, au signe près, que les composantes usuelles L_i. L'ensemble des propriétés établies précédemment pour ces dernières se transpose directement aux composantes internes. Ainsi chacune des composantes L^I commute-t-elle avec $L^2 = \left(L^X\right)^2 + \left(L^Y\right)^2 + \left(L^Z\right)^2$:

$$[L^2, L^I] = 0\,. \qquad (7.7.37)$$

Une autre relation importante concerne les propriétés de commutation des

composantes L^I et des composantes L_i du moment angulaire :

$$\begin{aligned}[L_i, L^I] &= [L_i, \mathbf{L}\cdot\hat{\mathbf{E}}^I] \\ &= [L_i, L_j E_j^I] = L_j[L_i, E_j^I] + [L_i, L_j]E_j^I \\ &= iL_j\varepsilon_{ijk}E_k^I + i\varepsilon_{ijk}L_kE_j^I = iL_j(\varepsilon_{ijk}+\varepsilon_{ikj})E_k^I \\ &= 0\,, \end{aligned} \tag{7.7.38}$$

moyennant un changement des indices muets. Cette relation était attendue puisque L^I, opérateur scalaire, doit commuter avec $\mathbf{L}$. Mathématiquement, ce résultat signifie que les opérations associées aux rotations "externes", c'est-à-dire réalisées par rapport aux axes de la base inertielle et engendrées par les L_i, commutent avec les rotations "internes", réalisées par rapport aux axes du rotateur et engendrées par les L^I. Physiquement, il traduit le fait que la structure interne du rotateur ou, plus précisément, la distribution de masse par rapport aux axes du rotateur, n'est pas affectée par les opérations de rotation "externes".

Une conséquence des relations (7.7.37) et (7.7.38), et de la relation usuelle $[L^2, L_z] = 0$, est que les trois opérateurs L^2, L_z, et L^Z, commutant deux à deux, possèdent des états propres communs, notés $|l, m, K\rangle$. On a :

$$\begin{cases} L^2|l,m,K\rangle = l(l+1)|l,m,K\rangle\,, \\ L_z|l,m,K\rangle = m|l,m,K\rangle\,, \\ L^Z|l,m,K\rangle = K|l,m,K\rangle\,, \end{cases} \tag{7.7.39}$$

où K est la notation traditionnelle pour les valeurs propres de L^Z. Puisque $\mathbf{L}$ est un moment angulaire orbital (somme des moments angulaires orbitaux des noyaux de la molécule), l prend des valeurs entières positives ou nulles et, pour un l donné, m varie entre $-l$ et l. En vertu des propriétés des composantes internes L^I du moment angulaire, l et m étant fixés, K varie lui aussi, entre $-l$ et l :

$$K = -l, -l+1, \ldots, l-2, l-1, l\,. \tag{7.7.40}$$

Les états $|l, m, K\rangle$, qui sont donc au nombre de $(2l+1)^2$ pour l fixé, engendrent une base de l'espace des états du rotateur non-linéaire au même titre que les états $|l, m\rangle$ pour le rotateur linéaire. Dans ces états, le module du moment angulaire ainsi que ses composantes suivant les *deux* axes, $\hat{\mathbf{z}}$ et $\hat{\mathbf{e}}^Z$, sont bien déterminés.

e) Symétries, spectre et états stationnaires du rotateur

Recensons les différentes symétries du hamiltonien (7.7.23) d'un rotateur quantique. On a tout d'abord :

$$\begin{cases} [H, L^2] = 0\,, \\ [H, L_i] = 0\,, \qquad i = x, y, z, \end{cases} \tag{7.7.41}$$

quel que soit le type de rotateur, ce qui traduit simplement l'invariance de H par rotation des axes $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$ de la base inertielle, conséquence de l'isotropie de l'espace en l'absence de champ externe. D'autre part, les rotateurs non-linéaires quantiques, comme leurs analogues classiques, se rangent en différents types selon les valeurs relatives de leurs trois moments d'inertie.

i) Lorsque les trois moments d'inertie sont égaux, $\mathcal{I}^X = \mathcal{I}^Y = \mathcal{I}^Z =: \mathcal{I}$, le rotateur est dit sphérique. Son hamiltonien s'écrit :

$$H_{\rm sph} = \frac{1}{2\mathcal{I}}\, L^2 \,. \tag{7.7.42}$$

Aux relations de commutation (7.7.41), s'ajoutent, en vertu de (7.7.37) :

$$[H_{\rm sph}, L^I] = 0 \,, \qquad I = X, Y, Z, \tag{7.7.43}$$

qui traduit maintenant l'isotropie du rotateur lui-même. Le hamiltonien $H_{\rm sph}$ possède alors une double invariance par rotation : par les rotations usuelles, "externes", c'est-à-dire les changements de la base inertielle d'axes $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$, et par les rotations "internes", c'est-à-dire les changements de la base principale $(\hat{\mathbf{E}}^X, \hat{\mathbf{E}}^Y, \hat{\mathbf{E}}^Z)$. Ainsi, bien que l'expression (7.7.42) du hamiltonien d'un rotateur sphérique non-linéaire ait la même dépendance fonctionnelle en $\mathbf{L}$ que le hamiltonien d'un rotateur linéaire, les deux systèmes n'en sont pas moins radicalement différents.

Les valeurs propres de $H_{\rm sph}$ s'obtiennent immédiatement à partir de celles de L^2 :

$$E_l = \frac{l(l+1)}{2\mathcal{I}} \,, \qquad l = 0, 1, 2, \ldots \tag{7.7.44}$$

Les états propres de $H_{\rm sph}$ sont donnés par les états $|l, m, K\rangle$, avec $-l \leq m \leq l$ et $-l \leq K \leq l$. Le spectre en énergie du rotateur sphérique, figure **7.14a**, est identique à celui du rotateur linéaire, mais, différence essentielle, chaque niveau du rotateur sphérique est dégénéré $(2l+1)^2$ fois, alors que chaque niveau du rotateur linéaire est dégénéré $(2l+1)$ fois. Cette différence de dégénérescence, qui traduit la différence de nature entre les deux systèmes, implique des propriétés thermodynamiques distinctes pour les deux types de molécules. Par exemple, à cause de sa plus grande densité d'états, une molécule sphérique possède une chaleur spécifique supérieure à celle d'une molécule linéaire.

ii) Lorsque deux seulement des moments d'inertie sont égaux, $\mathcal{I}^X = \mathcal{I}^Y =: \mathcal{I}^\perp$ et $\mathcal{I}^Z \neq \mathcal{I}^\perp$, le rotateur est dit cylindrique. Son hamiltonien est donné par :

$$\begin{aligned} H_{\rm cyl} &= \frac{1}{2\mathcal{I}^\perp}\left[\left(L^X\right)^2 + \left(L^Y\right)^2\right] + \frac{1}{2\mathcal{I}^Z}\left(L^Z\right)^2 \\ &= \frac{1}{2\mathcal{I}^\perp} L^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\mathcal{I}^Z} - \frac{1}{\mathcal{I}^\perp}\right)\left(L^Z\right)^2 . \end{aligned} \tag{7.7.45}$$

On a alors :

$$[H_{\rm cyl}, L^Z] = 0 \,. \tag{7.7.46}$$

Le hamiltonien $H_{\rm cyl}$ possède toujours l'invariance par rotation de la base inertielle mais seules les rotations internes autour de l'axe $\hat{\mathbf{E}}^Z$ le laissent invariant.

Les valeurs propres de $H_{\rm cyl}$ sont données par :

$$E_{l,K} = \frac{l(l+1)}{2\mathcal{I}^\perp} + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\mathcal{I}^Z} - \frac{1}{\mathcal{I}^\perp}\right) K^2 \,, \qquad l = 0, 1, 2, \ldots, \quad -l \leq K \leq l. \tag{7.7.47}$$

Les états propres de $H_{\rm cyl}$ sont encore les états $|l, m, K\rangle$. Les niveaux d'énergie (7.7.47) ne dépendent pas de m (avec $-l \leq m \leq l$) et sont donc dégénérés. À l donné, le niveau $K = 0$ est dégénéré $(2l+1)$ fois. Pour $K \neq 0$, puisque

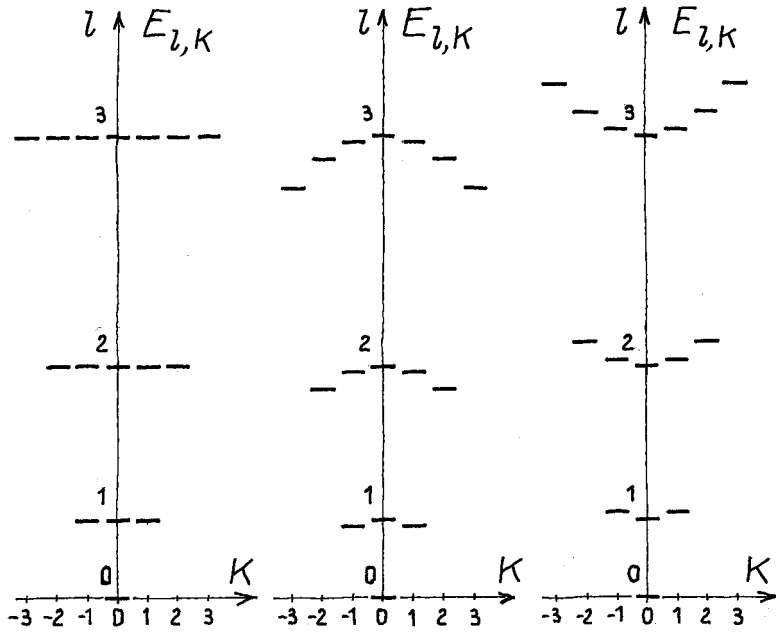


FIG. 7.14 – **Spectres de rotateurs**
Les premiers niveaux $E_{l,K}$
a) d'un rotateur sphérique ;
b) d'un rotateur cylindrique aplati ;
c) d'un rotateur cylindrique étiré.

$E_{l,K} = E_{l,-K}$, la dégénérescence est doublée ; elle vaut $2(2l+1)$, voir figure **7.14**. Ce changement de K en $-K$ est l'équivalent quantique de l'inversion du sens de rotation du rotateur autour de son axe de symétrie, qui laisse son énergie invariante. On notera enfin la distinction entre les cas cylindrique aplati ($\mathcal{I}^Z > \mathcal{I}^\perp$) et cylindrique étiré ($\mathcal{I}^Z < \mathcal{I}^\perp$).

iii) Finalement, lorsque les trois moments d'inertie sont différents, le rotateur est dit asymétrique et l'on a :

$$H_{\text{asy}} = \frac{1}{2\mathcal{I}^X}\big(L^X\big)^2 + \frac{1}{2\mathcal{I}^Y}\big(L^Y\big)^2 + \frac{1}{2\mathcal{I}^Z}\big(L^Z\big)^2 \,. \tag{7.7.48}$$

Ce hamiltonien possède toujours l'invariance par rotation de la base inertielle mais ne possède plus aucune invariance par rotation de la base principale. En particulier, H_{asy} ne commute plus avec L^Z. Ses états propres ne sont donc plus donnés par les états de la base $|l, m, K\rangle$. La diagonalisation du hamiltonien (7.7.48) montre cependant que ces états propres s'expriment simplement dans cette base, exercice **7.45**. Les niveaux d'énergie ainsi calculés sont encore $(2l+1)$ fois dégénérés en raison de l'isotropie de l'espace.

Même si le rotateur supposé modéliser une molécule donnée est asymétrique, il arrive souvent que la molécule elle-même possède — de par la géométrie de sa distribution de masse ou du fait de l'indiscernabilité quantique des noyaux identiques — une ou plusieurs symétries. Il s'ensuit que les états stationnaires du rotateur qui n'ont pas ces symétries ne peuvnt représenter des états stationnaires

de la molécule. Nous en avons vu un exemple simple dans le cas du rotateur linéaire (fin de la section 7A). Une discussion plus élaborée requiert la notion de spin et la prise en compte de l'effet des spins sur le comportement d'une fonction d'onde lors de l'échange des quantons porteurs de ces spins.

f) Fonctions d'onde du rotateur

Il est intéressant de concrétiser notre description du rotateur quantique en considérant les fonctions d'onde associées à ses états, c'est-à-dire les amplitudes de transition d'un tel état, a priori quelconque, vers un état propre de l'orientation du rotateur (nous ne nous intéressons pas ici à ses propriétés translationnelles). L'orientation d'un rotateur classique, on l'a vu, est caractérisée par un trièdre $\mathcal{R}$, par exemple celui de ses axes principaux, $(\hat{\mathbf{e}}^X, \hat{\mathbf{e}}^Y, \hat{\mathbf{e}}^Z)$. Ce trièdre est rapporté à un trièdre fixe de référence $\mathcal{R}_0$, et s'en déduit par une certaine rotation R :

$$\mathcal{R} = R\,\mathcal{R}_0 \,. \tag{7.7.49}$$

Le trièdre de référence fixé, il y a correspondance biunivoque entre le trièdre $\mathcal{R}$ lié au rotateur et la rotation R qui y conduit à partir de $\mathcal{R}_0$. L'ensemble des trièdres, c'est-à-dire l'espace des configurations orientationnelles, s'identifie ainsi à l'ensemble des rotations, c'est-à-dire au groupe des rotations SO(3) lui-même.

On peut alors définir pour le rotateur quantique des "états propres d'orientation" $|R\rangle$. Ce sont les états dans lesquels le rotateur quantique a une orientation bien déterminée : ses axes (opérateurs vectoriels) $(\hat{\mathbf{E}}^X, \hat{\mathbf{E}}^Y, \hat{\mathbf{E}}^Z)$ ont, pour un tel état, les axes (vecteurs numériques) $(\hat{\mathbf{e}}^X, \hat{\mathbf{e}}^Y, \hat{\mathbf{e}}^Z)$ du trièdre $\mathcal{R}$ (7.7.49) pour valeurs propres. À un état quelconque $|\psi\rangle$ maintenant, correspondra la fonction d'onde $\psi(R) := \langle R|\psi\rangle$. Sa signification physique est celle d'une amplitude de probabilité : le carré de son module $|\psi(R)|^2$ donne la densité de probabilité de la transition depuis l'état $|\psi\rangle$ vers l'état propre d'orientation correspondant au trièdre $\mathcal{R} = R\,\mathcal{R}_0$. Ainsi, l'espace des états du rotateur est maintenant réalisé comme un espace de fonctions de carré sommable sur le groupe, $\mathcal{L}^2(\mathrm{SO}(3))$.

Encore faut-il spécifier la mesure différentielle $\mathrm{d}R$ qui définit le produit scalaire dans cet espace :

$$\langle \psi_1|\psi_2\rangle := \int \mathrm{d}R\, \overline{\psi_1(R)}\, \psi_2(R) \,. \tag{7.7.50}$$

Cette mesure est déterminée par une condition d'invariance : puisque le repère de référence $\mathcal{R}_0$ par rapport auquel est défini le trièdre $\mathcal{R} = R\,\mathcal{R}_0$ est arbitraire, il doit pouvoir être modifié, par une rotation quelconque, en un repère $\mathcal{R}'_0$ de façon que l'expression (7.7.50) reste valable une fois exprimée en fonction de la nouvelle rotation R' spécifiant le trièdre $\mathcal{R}$ par rapport à $\mathcal{R}'_0$. Cet argument est l'homologue de celui qui, dans le cas du quanton unidimensionnel, conduit à choisir la mesure uniforme $\mathrm{d}x$ invariante par translation pour définir le produit scalaire des fonctions d'onde en position, voir (4.3.20). La théorie générale des groupes de Lie montre que, pour tout groupe paramétré par un ensemble continu de variables, il existe une telle mesure invariante, appelée "mesure de Haar". Précisons les choses en choisissant de paramétrer le groupe des rotations par les angles d'Euler (φ, θ, χ) qui définissent la rotation R (ce sont les angles qui spécifient l'orientation du trièdre $\mathcal{R}$ par rapport à $\mathcal{R}_0$. Nous noterons les fonctions d'onde $\psi(\varphi, \theta, \chi)$. La mesure invariante est maintenant de la forme

$$\mathrm{d}R = \mu(\varphi, \theta, \chi)\, \mathrm{d}\varphi\, \mathrm{d}\theta\, \mathrm{d}\chi \,. \tag{7.7.51}$$

Il est assez facile de déterminer la forme explicite de $\mu(\varphi,\theta,\chi)$. Soit d'abord à intégrer une fonction ne dépendant que des angles (φ,θ), c'est-à-dire encore du seul axe $\hat{\mathbf{e}}^Z$ du trièdre $\mathcal{R}$. La mesure invariante par rotation par rapport à ces deux paramètres est alors la mesure standard $\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}\cos\theta$, utilisée pour discuter les fonctions d'onde angulaires, voir section 6B. Si maintenant nous considérons des fonctions dépendant aussi du troisième angle d'Euler χ, c'est-à-dire des trois axes $(\hat{\mathbf{e}}^X,\hat{\mathbf{e}}^Y,\hat{\mathbf{e}}^Z)$, nous devons exiger que la mesure soit invariante par les rotations autour de l'axe $\hat{\mathbf{e}}^Z$ qui modifient les axes $(\hat{\mathbf{e}}^X,\hat{\mathbf{e}}^Y)$; la mesure par rapport à l'angle χ est donc la mesure uniforme $\mathrm{d}\chi$. En définitive, la mesure invariante sur le groupe des rotations, qui sert d'espace de configuration au rotateur quantique, s'écrit, pour la paramétrisation eulérienne,

$$\mu(\varphi,\theta,\chi)\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\chi = \mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}\cos\theta\,\mathrm{d}\chi\,, \tag{7.7.52}$$

de sorte que le produit scalaire (7.7.50) prend la forme explicite :

$$\langle\psi_1|\psi_2\rangle := \iiint \mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}\cos\theta\,\mathrm{d}\chi\,\overline{\psi_1(\varphi,\theta,\chi)}\,\psi_2(\varphi,\theta,\chi)\,. \tag{7.7.53}$$

Nous nous intéressons plus spécialement dans la suite aux fonctions d'onde des états propres des grandeurs physiques les plus pertinentes pour l'étude du rotateur, à savoir les composantes du moment angulaire et le hamiltonien (qui, pour le rotateur, s'exprime précisément en termes de ces composantes). Il est donc nécessaire d'exprimer ces grandeurs dans la réalisation $\mathcal{L}^2(\mathrm{SO}(3))$ ici considérée, c'est-à-dire comme opérateurs agissant sur les fonctions d'onde $\psi(\varphi,\theta,\chi)$. Pour une molécule, on pourrait songer à exprimer le moment angulaire total comme la somme des moments angulaires de chaque atome, eux-mêmes exprimés à partir des opérateurs position et quantité de mouvement individuels des atomes en question. Mais, la forme de la molécule étant fixée, ces positions et quantités de mouvement ne sont pas indépendantes, et un long et complexe travail serait nécessaire pour tenir compte de ces contraintes et exprimer le moment angulaire total en termes des seuls paramètres indépendants définissant l'orientation globale de la molécule — les angles d'Euler. Il est beaucoup plus simple de considérer le moment angulaire orbital comme le générateur des rotations géométriques, la composante L_n engendrant les rotations autour de l'axe $\hat{\mathbf{n}}$:

$$\mathbf{L}\cdot\hat{\mathbf{n}} := -i\frac{\partial}{\partial\varphi_n}\,, \tag{7.7.54}$$

φ_n étant l'angle de rotation autour de l'axe porté par le vecteur $\hat{\mathbf{n}}$. On peut déjà s'assurer que, dans le cas du moment angulaire du quanton unique, cette définition conduit bien aux mêmes expressions (7.6.22) que la méthode usuelle. Ensuite, on remarque que les angles φ, θ et χ sont les angles de rotation autour des axes $\hat{\mathbf{z}}$, $\hat{\boldsymbol{\nu}}$ et $\hat{\mathbf{e}}^Z$ respectivement, $\hat{\boldsymbol{\nu}}$ étant le vecteur unitaire porté par la ligne des noeuds. Il suffit donc de connaître les relations entre les triplets de vecteurs unitaires $(\hat{\mathbf{z}},\hat{\boldsymbol{\nu}},\hat{\mathbf{e}}^Z)$ et $(\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}},\hat{\mathbf{z}})$ (respectivement $(\hat{\mathbf{z}},\hat{\boldsymbol{\nu}},\hat{\mathbf{e}}^Z)$ et $(\hat{\mathbf{e}}^X,\hat{\mathbf{e}}^Y,\hat{\mathbf{e}}^Z)$) pour exprimer les composantes L_x, L_y et L_z (respectivement L^X, L^Y et L^Z) en termes des angles φ, θ et χ et des dérivées par rapport à ces angles. On trouve, pour les composantes du moment angulaire dans la base inertielle (voir exercice

7.46) :

$$\begin{cases} L_x = i\left(\cos\varphi\cot\theta\dfrac{\partial}{\partial\varphi} + \sin\varphi\dfrac{\partial}{\partial\theta} - \dfrac{\cos\varphi}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\chi}\right) , \\ L_y = i\left(\sin\varphi\cot\theta\dfrac{\partial}{\partial\varphi} - \cos\varphi\dfrac{\partial}{\partial\theta} - \dfrac{\sin\varphi}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\chi}\right) , \\ L_z = -i\dfrac{\partial}{\partial\varphi} . \end{cases} \tag{7.7.55}$$

Quant aux composantes du moment angulaire dans la base principale, elles sont données par :

$$\begin{cases} L^X = i\left(-\cos\chi\cot\theta\dfrac{\partial}{\partial\chi} - \sin\chi\dfrac{\partial}{\partial\theta} + \dfrac{\cos\chi}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\right) , \\ L^Y = i\left(\sin\chi\cot\theta\dfrac{\partial}{\partial\chi} - \cos\chi\dfrac{\partial}{\partial\theta} - \dfrac{\sin\chi}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\right) , \\ L^Z = -i\dfrac{\partial}{\partial\chi} . \end{cases} \tag{7.7.56}$$

On déduit des expressions (7.7.55) aussi bien que (7.7.56) :

$$L^2 = -\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial\chi^2} - 2\cos\theta\frac{\partial^2}{\partial\varphi\partial\chi}\right) . \tag{7.7.57}$$

Nous sommes maintenant en mesure d'établir l'équation aux valeurs propres pour les fonctions d'onde stationnaires du rotateur quantique. Envisageons le cas sphérique (ou cylindrique) ; le cas asymétrique s'en déduirait puisque les états propres de H_{asy}, équation (7.7.48), s'expriment simplement comme des combinaisons linéaires des états propres du rotateur sphérique, exercice **7.45**. D'après les considérations de la sous-section e) précédente, cela revient à déterminer les fonctions propres communes aux opérateurs L^2, L_z et L^Z :

$$\Xi^l_{mK}(\varphi,\theta,\chi) := \langle\varphi,\theta,\chi|l,m,K\rangle . \tag{7.7.58}$$

Les équations caractérisant $\Xi^l_{mK}(\varphi,\theta,\chi)$ s'écrivent :

$$\begin{aligned} \Big[-\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{\sin^2\theta}\Big(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial\chi^2} - 2\cos\theta\frac{\partial^2}{\partial\varphi\partial\chi}\Big)\Big]\Xi^l_{mK}(\varphi,\theta,\chi) & \\ = l(l+1)\,\Xi^l_{mK}(\varphi,\theta,\chi) , & \\ -i\frac{\partial}{\partial\varphi}\,\Xi^l_{mK}(\varphi,\theta,\chi) = \quad m\,\Xi^l_{mK}(\varphi,\theta,\chi) , & \\ -i\frac{\partial}{\partial\chi}\,\Xi^l_{mK}(\varphi,\theta,\chi) = \quad K\,\Xi^l_{mK}(\varphi,\theta,\chi) . & \end{aligned} \tag{7.7.59}$$

Si les deux dernières équations s'intègrent immédiatement, il n'en est pas de même de la première. Mais en vérité, nous connaissons *déjà* les fonctions $\Xi^l_{mK}(\varphi,\theta,\chi)$! Il s'agit simplement (à une constante près) des éléments de matrice des représentations irréductibles du groupe des rotations, introduites à la section 4C. Montrons en effet que l'élément de matrice $\mathsf{D}^{(l)}_{mK}(\varphi,\theta,\chi)$ défini en (7.4.41) satisfait

les équations aux valeurs propres (7.7.59). C'est évident en ce qui concerne les deux dernières, à cause de la dépendance exponentielle simple de cette fonction par rapport aux variables φ et χ. Pour comprendre ce qu'il en est de la première, considérons l'opérateur unitaire de rotation $U(\mathsf{R})$ dans l'espace $\mathcal{L}^2(\mathrm{SO}(3))$ des fonctions d'onde $\psi(R)$ du rotateur.

Une rotation R transforme le trièdre de référence $\mathcal{R}_0$ en $\mathcal{R}'_0 = \mathsf{R}\mathcal{R}_0$. Par rapport à ce nouveau trièdre de référence, le trièdre $\mathcal{R} = R\mathcal{R}_0$ est défini par $\mathcal{R} = R\mathsf{R}^{-1}\mathcal{R}'_0$. Le changement de trièdre de référence transforme donc la rotation R en $R' = R\mathsf{R}^{-1}$, de sorte que l'action unitaire du groupe des rotations sur les états propres d'orientation s'écrit

$$U(\mathsf{R})|R\rangle = |R\mathsf{R}^{-1}\rangle \tag{7.7.60}$$

(comparer à l'expression homologue (4.3.3) pour les translations). On en déduit, en utilisant l'expression duale, la loi de transformation pour les fonctions d'onde :

$$\begin{aligned} U(\mathsf{R})\psi(R) &= \langle R|U(\mathsf{R})\psi\rangle = \langle R\mathsf{R}|\psi\rangle \\ &= \psi(R\mathsf{R})\,. \end{aligned} \tag{7.7.61}$$

Soit alors la fonction d'onde particulière $\psi(R) = \mathsf{D}^{(l)}_{\mu\nu}(R)$. Elle se transforme selon :

$$U(\mathsf{R})\mathsf{D}^{(l)}_{\mu\nu}(R) = \mathsf{D}^{(l)}_{\mu\nu}(R\mathsf{R}) = \sum_{\mu'=-l}^{l} \mathsf{D}^{(l)}_{\mu\mu'}(R)\mathsf{D}^{(l)}_{\mu'\nu}(\mathsf{R})\,. \tag{7.7.62}$$

Cette expression, réécrite sous la forme

$$U(\mathsf{R})\mathsf{D}^{(l)}_{\mu\nu}(R) = \sum_{\mu'=-l}^{l} \mathsf{D}^{(l)}_{\mu'\nu}(\mathsf{R})\mathsf{D}^{(l)}_{\mu\mu'}(R)\,, \tag{7.7.63}$$

montre que les vecteurs lignes de la matrice $\mathsf{D}^{(l)}(R)$, dont les composantes sont les éléments de matrice $\mathsf{D}^{(l)}_{\mu\nu}(R)$, pour μ fixé et $\nu = -l, \ldots, l$, se transforment par rotation comme les vecteurs d'une base standard $|l,\nu\rangle$ pour une représentation irréductible $\mathcal{D}^{(l)}$, soit, d'après (7.4.40) :

$$U(\mathsf{R})\,|l,\nu\rangle = \sum_{\mu'=-l}^{l} \mathsf{D}^{(l)}_{\mu'\nu}(\mathsf{R})\,|l,\mu'\rangle \tag{7.7.64}$$

Ainsi donc, tous les éléments de matrice $\mathsf{D}^{(l)}_{\mu\nu}(\varphi,\theta,\chi)$ sont nécessairement états propres de l'opérateur L^2 défini en (7.7.57), avec la valeur propre $l(l+1)$, de sorte que l'élément de matrice $\mathsf{D}^{(l)}_{mK}(\varphi,\theta,\chi)$ satisfait bien les trois équations aux valeurs propres (7.7.59). On peut donc écrire, à un coefficient de normalisation près :

$$\Xi^l_{mK}(\varphi,\theta,\chi) = \mathsf{D}^{(l)}_{mK}(\varphi,\theta,\chi)\,. \tag{7.7.65}$$

Pour les rotateurs sphériques ou cylindriques, dont le hamiltonien commute avec les opérateurs (L^2, L_z, L^Z), ces fonctions $\mathsf{D}^{(l)}_{mK}(\varphi,\theta,\chi)$ sont (à un facteur de normalisation près) les fonctions d'onde des états stationnaires. Pour le rotateur asymétrique, il n'en est plus de même, mais ces fonctions offrent une base commode pour la diagonalisation du hamiltonien.

8 Potentiels centraux

A Potentiels centraux et invariance par rotation

La théorie du moment angulaire orbital trouve une importante application dans l'étude d'un quanton soumis à un potentiel possédant la symétrie sphérique (par rapport à un point que l'on prend naturellement comme origine). Le hamiltonien du quanton s'écrit

$$H = \frac{P^2}{2m} + V(R)\,, \tag{7.8.1}$$

où $R = |\mathbf{R}|$ est l'opérateur de position radiale. Ce hamiltonien étant invariant par rotation (autour de l'origine), il commute avec le moment angulaire $\mathbf{L}$. Les opérateurs H, L^2, L_z forment un ensemble complet d'opérateurs qui commutent, de sorte que l'on peut chercher les vecteurs propres du hamiltonien dans les sous-espaces propres des opérateurs L^2, L_z dont la diagonalisation a été effectuée une fois pour toutes (section 6). Nous connaissons leurs vecteurs propres qui satisfont les équations aux valeurs propres (7.6.12). Un vecteur propre du hamiltonien appartenant au sous-espace propre $\mathcal{H}_{l,m}$ de L^2, L_z, caractérisé par les valeurs propres (l, m), sera noté $|\alpha, l, m\rangle$ et la valeur propre correspondante du hamiltonien sera notée $E_{\alpha,l,m}$. L'indice α permet de distinguer les différents états propres du hamiltonien dans chaque sous-espace propre $\mathcal{H}_{l,m}$; il prend des valeurs discrètes ou continues suivant que la valeur propre de l'énergie $E_{\alpha,l,m}$ appartient au spectre discret (états liés) ou continu (états de diffusion). Les équations aux valeurs propres simultanées sont :

$$\begin{cases} L^2|\alpha, l, m\rangle = l(l+1)|\alpha, l, m\rangle\,, \\ L_z|\alpha, l, m\rangle = m|\alpha, l, m\rangle\,, \\ H|\alpha, l, m\rangle = E_{\alpha,l,m}|\alpha, l, m\rangle\,. \end{cases} \tag{7.8.2}$$

Considérons alors le vecteur $L_+|\alpha, l, m\rangle$; ce vecteur est encore vecteur propre de L^2, L_z avec des valeurs propres respectives $(l, m+1)$ — voir (7.4.34). Le hamiltonien commute avec toutes les composantes du moment angulaire, de sorte qu'on peut écrire :

$$HL_+|\alpha, l, m\rangle = L_+H|\alpha, l, m\rangle = E_{\alpha,l,m}L_+|\alpha, l, m\rangle\,. \tag{7.8.3}$$

Le vecteur $L_+|\alpha, l, m\rangle$ est donc aussi vecteur propre du hamiltonien avec la même valeur propre $E_{\alpha,l,m}$ que le vecteur $|\alpha, l, m\rangle$, et, une fois normalisé, peut s'écrire $|\alpha, l, m+1\rangle$. En d'autres termes, les valeurs propres de H ne dépendent pas de m, et seront désormais notées $E_{\alpha,l}$; elles présentent un degré de dégénérescence $(2l+1)$. Cette dégénérescence est l'équivalent quantique du fait que, en mécanique classique, pour un potentiel central, l'énergie dépend de la forme de l'orbite, mais pas de son orientation dans l'espace.

B Le potentiel centrifuge et le hamiltonien réduit

La forme spécifique du hamiltonien, par delà son invariance par rotation, simplifie encore les choses. Nous allons montrer que le problème initial à trois dimensions se réduit en fait à un problème à une dimension.

Considérons d'abord le cas d'une particule classique dans un tel potentiel $V(r)$ ne dépendant que de la distance $r = |\mathbf{r}|$ de la particule au centre de force, pris comme origine. L'énergie de la particule s'écrit

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(r)\,. \tag{7.8.4}$$

Les composantes de $\mathbf{p}$ parallèle et orthogonale au rayon vecteur $\mathbf{r}$, respectivement définies par

$$\begin{cases} p_{\parallel} := \dfrac{1}{r}\,(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p})\,, \\ p_{\perp} := \dfrac{1}{r}\,|\mathbf{r}\wedge\mathbf{p}|\,, \end{cases} \tag{7.8.5}$$

permettent d'écrire :

$$p^2 = p_{\parallel}^2 + p_{\perp}^2\,. \tag{7.8.6}$$

Mais la composante orthogonale est liée au module du moment angulaire de la particule, puisque l'expression $\mathbf{l} = \mathbf{r}\wedge\mathbf{p}$ conduit à $l = r\,p_{\perp}$. On peut ainsi écrire l'énergie de la particule sous la forme

$$E = \frac{p_{\parallel}^2}{2m} + \frac{l^2}{2mr^2} + V(r)\,. \tag{7.8.7}$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique du seul mouvement radial, à une dimension dans la direction $\hat{\mathbf{r}}$. Le numérateur l^2 du second terme est constant, puisque le moment angulaire est conservé en vertu de la symétrie de rotation du potentiel. Ce terme joue donc le rôle d'un potentiel additionnel, qui engendre une force répulsive l^2/mr^3 dont il est facile de comprendre la signification physique pour peu que l'on exprime le moment angulaire, ou plutôt son module, en fonction de la vitesse angulaire ω de la particule, soit $l = m\omega r^2$. L'expression qui en découle pour la force, soit $m\omega^2 r$, montre qu'il s'agit tout simplement de la force centrifuge. On peut donc considérer le terme $l^2/2mr^2$ comme un "potentiel centrifuge" qui ajoute au potentiel $V(r)$ un effet répulsif (figure **7.15**). Nous avons ainsi retrouvé un résultat bien connu : le mouvement tridimensionnel d'une particule soumise à un potentiel central, peut être ramené au mouvement unidimensionnel (radial) d'une particule soumise à un potentiel effectif intégrant l'effet de la force centrifuge qui se manifeste dans le référentiel non-inertiel tournant avec la particule.

Il est tentant d'appliquer la même idée à un quanton soumis à un potentiel central, et d'écrire son hamiltonien (7.8.1) sous une forme homologue à (7.8.7) :

$$H = \frac{P_{\parallel}^2}{2m} + \frac{L^2}{2mR^2} + V(R)\,. \tag{7.8.8}$$

Une difficulté surgit cependant : la quantité de mouvement radiale ne peut plus être définie par transposition de l'expression classique (7.8.5) en termes d'opérateurs. L'opérateur obtenu, soit $R^{-1}(\mathbf{R}\cdot\mathbf{P})$, n'est en effet pas hermitique, puisque les composantes des opérateurs $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ ne commutent pas (notons que ce problème ne se pose pas pour la composante orthogonale, la définition $P_{\perp} := R^{-1}|\mathbf{R}\wedge\mathbf{P}|$ donnant effectivement un opérateur hermitique, puisque $\mathbf{L} = \mathbf{R}\wedge\mathbf{P}$ l'est bien et commute avec l'opérateur scalaire R^{-1}). Cette difficulté se

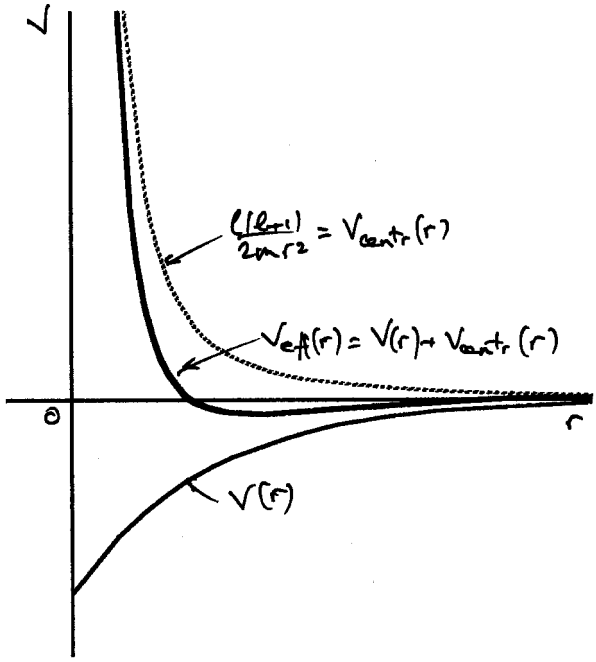


FIG. 7.15 – **Le potentiel centrifuge**

résout en fait assez simplement : en définissant la composante $P_\parallel$ par la partie hermitique de l'opérateur $R^{-1}(\mathbf{R}\cdot\mathbf{P})$, soit

$$P_\parallel := \tfrac{1}{2}\big[R^{-1}(\mathbf{R}\cdot\mathbf{P}) + (\mathbf{P}\cdot\mathbf{R})R^{-1}\big]\,, \tag{7.8.9}$$

on peut vérifier que la formule (7.8.6) vaut bien pour les opérateurs correspondants, et que l'expression du hamiltonien (7.8.8) est correcte (exercice **7.47**). Par ailleurs, il est aisé de montrer que la quantité de mouvement radiale $P_\parallel$ et la position radiale R forment, comme on s'y attend, une paire canonique, satisfaisant la relation de commutation

$$[R, P_\parallel] = iI\,. \tag{7.8.10}$$

L'apparition du moment angulaire dans l'expression (7.8.8) simplifie considérablement la recherche des valeurs propres de l'énergie, puisqu'elle fournit automatiquement la forme explicite du hamiltonien restreint aux sous-espaces propres du moment angulaire. En effet, on a maintenant

$$\begin{aligned} H|\alpha,l,m\rangle &= \left[\frac{P_\parallel^2}{2m} + \frac{L^2}{2mR^2} + V(R)\right]|\alpha,l,m\rangle \\ &= \left[\frac{P_\parallel^2}{2m} + \frac{l(l+1)}{2mR^2} + V(R)\right]|\alpha,l,m\rangle\,, \end{aligned} \tag{7.8.11}$$

ce qui montre que dans chaque sous-espace $\mathcal{H}_{l,m}$ le hamiltonien peut être remplacé par un hamiltonien réduit

$$H_l = \frac{P_\parallel^2}{2m} + \frac{l(l+1)}{2mR^2} + V(R) \tag{7.8.12}$$

qui n'implique plus que les opérateurs canoniques radiaux et définit donc un problème unidimensionnel.

En résumé, la diagonalisation du hamiltonien à trois dimensions (7.8.1) est remplacée par la diagonalisation des hamiltoniens à une dimension (7.8.12) pour toutes les valeurs $l = 0, 1, 2, \ldots$ Dans nombre de cas, on sait d'ailleurs résoudre le problème pour une valeur quelconque de l, diagonalisant ainsi d'un seul coup tous les hamiltoniens réduits H_l.

C L'équation de Schrödinger radiale

Comme dans le cas du quanton à une dimension soumis à un potentiel quelconque, la diagonalisation du hamiltonien (7.8.12) se fait le plus souvent en recourant à la réalisation "**r**", qui permet de transformer le problème algébrique en un problème analytique, la résolution de l'équation de Schrödinger. On s'intéresse donc aux fonctions d'onde des états propres introduits précédemment, soit $\Psi_{\alpha,l,m}(\mathbf{r}) := \langle \mathbf{r}|\alpha, l, m\rangle$. Le choix des coordonnées sphériques s'impose ; en effet, l'appartenance de la fonction d'onde au sous-espace propre $\mathcal{H}_{l,m}$ détermine complètement sa dépendance angulaire, qui sera donnée simplement par l'harmonique sphérique correspondant aux valeurs propres (l, m) comme on l'a vu (section 6). En d'autres termes, on peut d'emblée écrire

$$\Psi_{\alpha,l,m}(\mathbf{r}) = \psi_{\alpha,l}(r)\, Y_m^l(\hat{\mathbf{r}})\,, \tag{7.8.13}$$

et il ne reste qu'à déterminer la fonction d'onde radiale en exigeant qu'elle soit fonction propre du hamiltonien (7.8.12) exprimé comme opérateur différentiel. Il suffit à cette fin de mettre la quantité de mouvement radiale $P_\parallel$ sous forme d'opérateur différentiel en réalisation "**r**", soit (exercice **7.47**)

$$P_\parallel = -i\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r = -i\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)\,. \tag{7.8.14}$$

La forme de cet opérateur, qui peut paraître surprenante, est éclairée par la vérification de son hermiticité. N'oublions pas, en effet, que les fonctions d'onde (7.8.13) doivent être de carré sommable dans l'espace à trois dimensions (en tout cas pour celles qui correspondent aux états liés), et que leur normalisation s'écrit donc :

$$\begin{aligned} 1 &= \int \mathrm{d}^3 r \left|\Psi_{\alpha,l,m}(\mathbf{r})\right|^2 \\ &= \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^2 \left|\psi_{\alpha,l}(r)\right|^2 \int_{\hat{\mathcal{S}}} \mathrm{d}^2\hat{r}\, \left|Y_m^l(\hat{\mathbf{r}})\right|^2 \\ &= \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^2 \left|\psi_{\alpha,l}(r)\right|^2\,, \end{aligned} \tag{7.8.15}$$

où l'on a tenu compte du fait que les harmoniques sphériques sont normalisées une fois pour toutes. Autrement dit, la fonction d'onde radiale appartient à un espace de Hilbert où le produit scalaire est défini par

$$(\chi, \phi) := \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^2\, \overline{\chi(r)}\phi(r)\,. \tag{7.8.16}$$

C'est la présence du facteur r^2 dans l'intégrand, reflet de la tridimensionnalité de l'espace, qui explique la forme particulière de l'opérateur de quantité de

mouvement radiale (7.8.14). En effet, son hermiticité est justement assurée par ce facteur :

$$\begin{aligned}(\chi, P_{\parallel}\phi) &= \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^2\, \overline{\chi(r)}\Big[-i\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} r\phi(r)\Big] \\ &= \int_0^\infty \mathrm{d}r\, \overline{r\chi(r)}\Big[-i\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} r\phi(r)\Big] \\ &= -i\,\overline{r\chi(r)}\, r\phi(r)\Big|_0^\infty + \int_0^\infty \mathrm{d}r\, \Big[i\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\overline{r\chi(r)}\Big] r\phi(r) \\ &= \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^2 \overline{\Big[-i\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} r\chi(r)\Big]}\phi(r) \\ &= (P_{\parallel}\chi, \phi) \end{aligned} \tag{7.8.17}$$

(le premier terme de la troisième ligne s'annulant à l'origine en vertu de la présence du facteur r^2, et à l'infini en vertu de la décroissance "presque partout" des fonctions de carré sommable). On peut encore dire qu'il existe une transformation unitaire entre l'espace de Hilbert des fonctions ϕ, défini par le produit scalaire (7.8.16), et l'espace de Hilbert des fonctions f telles que $f(0) = 0$, défini par le produit scalaire usuel :

$$(g, f) = \int_0^\infty \mathrm{d}r\, \overline{g(r)} f(r) = (\chi, \phi)\,. \tag{7.8.18}$$

C'est la multiplication par r,

$$f = r\phi\,, \tag{7.8.19}$$

qui réalise cette transformation. L'opérateur $P_{\parallel}$, explicité en (7.8.14), résulte ainsi de l'action de cette transformation unitaire sur l'opérateur différentiel de quantité de mouvement $-i\partial/\partial r$ tel qu'il s'écrit dans l'espace de Hilbert habituel.

L'équation de Schrödinger (7.8.11) s'écrit alors

$$\Big[-\frac{1}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r)\Big]\, \Psi_{\alpha,l,m}(r,\theta,\varphi) = E_{\alpha,l}\, \Psi_{\alpha,l,m}(r,\theta,\varphi)\,, \tag{7.8.20}$$

ce qui, compte-tenu de la forme (7.8.13) de la fonction d'onde fournit "l'équation de Schrödinger radiale" qui ne porte plus que sur la fonction d'onde radiale :

$$\Big[-\frac{1}{2m}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} r + \frac{l(l+1)}{2mr^2} + V(r)\Big]\, \psi_{\alpha,l}(r) = E_{\alpha,l}\, \psi_{\alpha,l}(r)\,. \tag{7.8.21}$$

Enfin, la remarque faite ci-dessus amène, suivant l'équation (7.8.19), à définir la nouvelle fonction $u_{\alpha,l}(r) := r\psi_{\alpha,l}(r)$ qui obéit à une équation de Schrödinger de forme identique à celle d'un quanton unidimensionnel :

$$\Big[-\frac{1}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} + V(r)\Big]\, u_{\alpha,l}(r) = E_{\alpha,l}\, u_{\alpha,l}(r)\,, \tag{7.8.22}$$

et satisfait, pour les états liés, à la condition de normalisation

$$1 = \int_0^\infty \mathrm{d}r\, \big|u_{\alpha,l}(r)\big|^2\,. \tag{7.8.23}$$

En termes de cette fonction radiale, la fonction d'onde complète s'écrit

$$\Psi_{\alpha,l,m}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} u_{\alpha,l}(r)\, Y_m^l(\hat{\mathbf{r}})\,. \tag{7.8.24}$$

Les formules (7.8.22), (7.8.23) et (7.8.24) explicitent la réduction du problème d'un quanton tridimensionnel dans un potentiel central à un problème à une dimension.

La forme générale de l'équation de Schrödinger radiale confère aux fonctions d'onde $u_{\alpha,l}$ un comportement à l'origine d'une généralité et d'un intérêt physique suffisants pour qu'il vaille la peine de l'expliciter. Supposons que le potentiel soit tel que $\lim_{r\to 0} r^2 V(r) = 0$; autrement dit, le potentiel à l'origine ne diverge pas plus vite (ni même aussi vite) que le potentiel centrifuge en r^{-2}. Alors, près de l'origine, l'équation de Schrödinger radiale (7.8.22) est dominée par le terme cinétique et le terme centrifuge, et ses solutions doivent être approximées par celles de l'équation :

$$\frac{1}{2m}\left[-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2}\right] u_l^{(0)}(r) = 0\,, \tag{7.8.25}$$

où $u_l(r) \sim u_l^{(0)}(r)$ lorsque $r \to 0$. Il s'agit là d'une équation différentielle homogène, dont on peut chercher des solutions monomiales. Substituant $u_l^{(0)}(r) = r^\lambda$ dans (7.8.25), on obtient la condition $\lambda(\lambda-1) = l(l+1)$, d'où les valeurs $\lambda' = l+1$ et $\lambda'' = -l$. L'équation de Schrödinger radiale (7.8.22) possède a priori deux solutions particulières (formant une base de l'espace à deux dimensions des solutions) se comportant respectivement à l'origine comme r^{l+1} et r^{-l}. Compte-tenu de la condition de normalisation (7.8.23), on voit que la seconde possibilité est exclue, en tout cas pour toutes les valeurs $l \geq 1$. Reste le cas $l = 0$ où la normalisabilité ne suffit pas à exclure la possibilité que les fonctions d'onde $u_{\alpha,l=0}$ se comportent à l'origine comme r^0, soit comme une constante. Mais il importe de se souvenir que le choix même des coordonnées polaires introduit une singularité artificielle à l'origine, ce qui amène à douter de la fiabilité des résultats obtenus en ce point ; il faut alors en revenir à l'équation de Schrödinger sous sa forme la plus générale, soit $-(1/2m)\Delta\Psi + V\Psi = E\Psi$, pour examiner si les fonctions qui nous posent problème en sont bien solution à l'origine. De fait, une fonction d'onde radiale telle que $u_{\alpha,0}(r) \propto r^0$ à l'origine conduirait à une fonction complète telle que $\Psi_{\alpha,0,0}(r) \propto r^{-1}$. Mais le laplacien d'une telle fonction est une distribution de Dirac à l'origine : $\Delta\, r^{-1} \propto \delta^3(\mathbf{r})$. Cette singularité effective empêche la fonction considérée d'obéir à l'équation de Schrödinger à l'origine, ce qui permet de l'éliminer. En définitive, pour un moment angulaire l, les fonctions d'onde radiales $u_{\alpha,l}$ se comportent près de l'origine en r^{l+1}, et les fonctions d'onde complètes en r^l, d'après (7.8.24). On voit donc que, à l'approche du centre de forces, la densité de probabilité de localisation décroît en r^{2l}, d'autant plus vite que le moment angulaire est plus élevé, ce qui reflète bien l'effet répulsif du potentiel centrifuge. On note en particulier que la densité de probabilité de localisation à l'origine est nulle sauf pour $l = 0$. Que ce cas ait posé problème ne doit pas nous surprendre, puisque le potentiel centrifuge est alors nul ; dans tous les autres cas ($l \geq 1$), ce terme a pour effet d'éloigner suffisamment le quanton de l'origine (en moyenne) de sorte que disparaît le risque d'ambiguïté dû à l'utilisation des coordonnées sphériques.

Notons d'ailleurs que pour une particule classique dans un champ de force central, le moment angulaire n'est nul que si la trajectoire de la particule est rectiligne et passe par le centre attractif. Il n'est donc pas déraisonnable de trouver que la densité de probabilité d'un quanton en ce centre ne diffère de zéro que si son moment angulaire est nul. On méditera cependant avec profit sur l'amusant paradoxe suivant : toujours dans ce cas de moment angulaire nul, la trajectoire classique est rectiligne, alors que la distribution quantique exhibe une symétrie sphérique.

Il est instructif d'appliquer le formalisme de cette section au cas de l'oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions (exercice **7.49**).

D Le quanton libre

Un potentiel nul partout est, bien entendu, un cas particulier de potentiel central, très particulier même, puisque tout point peut alors être choisi pour centre. L'analyse de cette situation de quanton libre en termes de coordonnées sphériques, intéressante en soi, est aussi utile pour l'étude de la diffusion (chapitre 8). En effet, les potentiels envisagés en diffusion sont concentrés dans une région de l'espace. Autrement dit, ils décroissent généralement assez rapidement loin de cette région, sauf cas pathologiques (qu'il faut se garder de négliger, le potentiel coulombien en fait partie), pour que le comportement du quanton y soit quasi-libre. D'autre part, cette localisation spatiale suggère d'y choisir un point (même si le potentiel n'a pas la symétrie sphérique), que l'on baptisera "centre diffuseur" et qui pourra être pris comme origine d'un système de coordonnées sphériques.

Le quanton libre n'a pas d'état lié, et le spectre du hamiltonien

$$H_0 = \frac{P_\parallel^2}{2m} + \frac{L^2}{2mR^2} \tag{7.8.26}$$

est l'ensemble des nombres réels positifs.

Pour une énergie $E > 0$ donnée, cherchons, comme dans la sous-section précédente, les fonctions d'onde des états propres de H_0, L^2 et L_z, sous la forme

$$\Psi_{E,l,m}(\mathbf{r}) = \psi_{E,l}(r)\, Y_m^l(\hat{\mathbf{r}})\,. \tag{7.8.27}$$

En définissant $p = \sqrt{2mE}$, l'équation de Schrödinger radiale (7.8.21) s'écrit

$$\left[-\frac{1}{2m}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}r + \frac{l(l+1)}{2mr^2}\right]\psi_{E,l}(r) = \frac{p^2}{2m}\,\psi_{E,l}(r)\,, \tag{7.8.28}$$

autrement dit :

$$\left[\frac{1}{pr}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}(pr)^2}pr + 1 - \frac{l(l+1)}{(pr)^2}\right]\psi_{E,l}(r) = 0\,. \tag{7.8.29}$$

La fonction d'onde radiale $\psi_{E,l}(r)$ ne dépend donc de l'énergie E qu'à travers la combinaison pr, ce qui est normal puisque, en l'absence de tout potentiel, p^{-1} est la seule échelle de longueur du problème. Posant $\rho = pr$ et $f_l(\rho) = \psi_{E,l}(r)$, il vient

$$\Big[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} + 1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\Big]f_l(\rho) = 0\,, \tag{7.8.30}$$

"équation différentielle de Bessel sphérique" dont les solutions sont connues et amplement étudiées. Suite à l'analyse de la sous-section précédente nous savons d'ailleurs que cette équation possède deux solutions particulières se comportant à l'origine comme ρ^l et $\rho^{-(l+1)}$ respectivement. Toujours pour la même raison, seule nous concerne la solution régulière, unique à un facteur constant près. Avec le choix traditionnel de ce facteur constant, cette solution est la fonction de Bessel sphérique, notée $j_l(\rho)$, qui a pour comportements respectifs, à l'origine et à l'infini (exercice **7.52**) :

$$j_l(\rho) \sim \begin{cases} \dfrac{2^l\, l!}{(2l+1)!}\, \rho^l\,, & \rho \to 0\,, \\ \dfrac{1}{\rho} \sin\left(\rho - l\tfrac{\pi}{2}\right), & \rho \to \infty\,. \end{cases} \tag{7.8.31}$$

Ainsi, les fonctions d'onde cherchées peuvent s'écrire :

$$\Psi_{E,l,m}(\mathbf{r}) = j_l(pr)\, Y_m^l(\hat{\mathbf{r}})\,. \tag{7.8.32}$$

On note, sans surprise, que ces fonctions d'onde, correspondant à des états stationnaires du spectre continu, ne sont pas normalisables : le comportement asymptotique des fonctions j_l pour $r \to \infty$, spécifié par (7.8.31), ne permet pas à la norme, calculée selon l'expression (7.8.15), d'avoir une valeur finie (exercice **7.50**). En tant que fonctions propres de l'ensemble complet d'opérateurs hermitiques H_0, L^2, L_z, elles n'en constituent pas moins une base continue pour les fonctions de $\mathbf{r}$ régulières. Remarquons que chaque valeur propre du hamiltonien est infiniment dégénérée : à une valeur propre $E = p^2/2m$ correspond une infinité de valeurs de l possibles, tous les entiers naturels.

Nous avons déjà rencontré d'autres fonctions d'onde stationnaires pour le quanton libre, à savoir les ondes planes $e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$, fonctions propres des composantes (P_x, P_y, P_z) de la quantité de mouvement $\mathbf{P}$. Par analogie, les fonctions d'onde $\Psi_{E,l,m}(\mathbf{r})$ qui, elles, sont fonctions propres de (P, L^2, L_z), sont donc appelées "ondes sphériques". L'onde plane $e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$, comme les ondes sphériques $\Psi_{E,l,m}(\mathbf{r})$, est aussi fonction propre du hamiltonien libre $H_0 = P^2/2m$ pour la valeur propre $E = p^2/2m$; elle est donc développable sur la base des ondes sphériques $\Psi_{E,l,m}$:

$$e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \alpha_{l,m}\, j_l(pr)\, Y_m^l(\hat{\mathbf{r}})\,. \tag{7.8.33}$$

On détermine les coefficients $\alpha_{l,m}$ en remarquant que cette expression est indépendante du choix des axes de coordonnées. Choisissant alors l'axe $\hat{\mathbf{z}}$ suivant $\mathbf{p}$, il vient

$$e^{ipr\cos\theta} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \alpha_{l,m}\, j_l(pr)\, Y_m^l(\theta,\varphi)\,. \tag{7.8.34}$$

L'action de l'opérateur $L_z = L_0$ sur cette fonction est on ne peut plus simple ; en vertu de (7.6.23), on a

$$\begin{aligned} L_0\, e^{ipr\cos\theta} &= -i\frac{\partial}{\partial\varphi} e^{ipr\cos\theta} \\ &= 0\,. \end{aligned} \tag{7.8.35}$$

La fonction $e^{ipr\cos\theta}$ est donc une fonction propre de L_z correspondant à la valeur propre $m = 0$. Le développement (7.8.34) est ainsi réduit aux seules contributions des harmoniques sphériques Y_0^l. On peut encore dire, plus simplement, que le membre de gauche dans (7.8.34) ne dépendant pas de l'angle azimuthal φ, il doit en aller de même pour le membre de droite, ce qui élimine tous les termes tels que $m \neq 0$. On peut donc écrire :

$$e^{ipr\cos\theta} = \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_l \, j_l(pr) \, Y_0^l(\theta, \varphi) \, , \tag{7.8.36}$$

qui, en vertu de (7.6.45), se met aussi sous la forme

$$e^{ipr\cos\theta} = \sum_{l=0}^{\infty} \beta_l \, j_l(pr) \, P_l(\cos\theta) \, , \quad \text{avec } \beta_l = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \, \alpha_l \, . \tag{7.8.37}$$

Reste à calculer les coefficients α_l (ou β_l) de ce développement.

Avant de présenter un calcul rigoureux, proposons une évaluation physique approximative. Pour éviter les difficultés liées au caractère non-normalisable de la fonction d'onde $e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$, enfermons le quanton dans une boule $\mathcal{B}$ de rayon D très grand (plus précisément : $D \gg p^{-1}$). La fonction d'onde, désormais normalisée, s'écrit $\psi(\mathbf{r}) = V^{-1/2} \, e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$ où V est le volume de la boule $\mathcal{B}$. Soit $\mathcal{P}_l$ la probabilité de transition de l'état $|\psi\rangle$ vers un état propre $|l, m = 0\rangle$. Calculons d'abord la densité de probabilité radiale :

$$\begin{aligned} \mu_l(r) = \big|\langle l, 0|\psi\rangle\big|^2 &= \left| \int_{\hat{\mathcal{S}}} \mathrm{d}^2\hat{r} \, \overline{Y_0^l(\hat{\mathbf{r}})} \, \psi(\mathbf{r}) \right|^2 \\ &= \big|\alpha_l\big|^2 \, \frac{1}{V} \, \big|j_l(pr)\big|^2 \, , \end{aligned} \tag{7.8.38}$$

d'après (7.8.33). D'où la probabilité elle-même :

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= \int_0^D \mathrm{d}r \, r^2 \mu_l(r) \\ &= \big|\alpha_l\big|^2 \, \frac{1}{V} \int_0^D \mathrm{d}r \, r^2 \big|j_l(pr)\big|^2 \, . \end{aligned} \tag{7.8.39}$$

L'intégrale est dominée par les grandes valeurs de l'argument pour lesquelles on dispose de l'évaluation asymptotique (7.8.31), d'où

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_l &\approx \big|\alpha_l\big|^2 \, \frac{1}{V} \int_0^D \mathrm{d}r \, r^2 \, \frac{\sin^2(pr - l\frac{\pi}{2})}{p^2 r^2} \\ &\approx \big|\alpha_l\big|^2 \, \frac{1}{V} \, \frac{D}{2p^2} \, , \end{aligned} \tag{7.8.40}$$

en négligeant les termes oscillants (l'exercice **7.53** offre une méthode de calcul plus rigoureuse). Considérons par ailleurs le quanton de façon semi-classique, en l'assimilant, si son moment angulaire vaut l, à une particule classique dont le moment angulaire (continu) serait compris entre l et $(l+1)$. Cette particule aurait une trajectoire rectiligne dont le paramètre d'impact (distance de la trajectoire à l'origine) serait compris entre l/p et $(l+1)/p$. Elle se trouverait

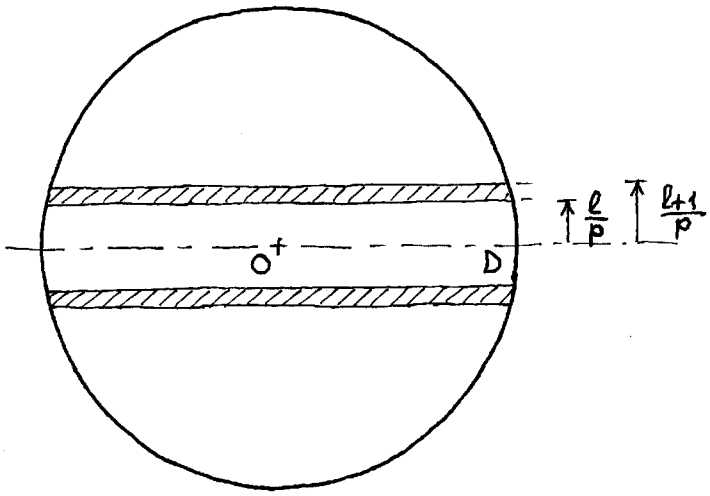


FIG. 7.16 – **Particule "libre" dans une boule**
La particule de quantité de mouvement p et de moment angulaire compris entre l et $(l+1)$ occupe le domaine commun à la boule de rayon D et à la paroi d'un tuyau de rayons l/p et $(l+1)/p$. Lorsque $Dp \gg 1$, ce morceau de tuyau a pratiquement une longueur $2D$.

donc dans l'épaisseur de la paroi du morceau de tube cylindrique défini par ces deux rayons et intérieur à la boule $\mathcal{B}$, figure **7.16**. Dans la mesure où $Dp \gg 1$, la longueur du tube est approximativement égale au diamètre $2D$ de la boule, et le volume du domaine étudié est donc $2D\big[\pi(l+1)^2/p^2 - \pi l^2/p^2\big] = 2\pi(2l+1)D/p^2$. D'où la probabilité

$$\mathcal{P}_l \approx 2\pi(2l+1)\,\frac{1}{V}\,\frac{D}{p^2}\,. \tag{7.8.41}$$

En comparant les deux évaluations (7.8.40) et (7.8.41), il vient

$$\big|\alpha_l\big| \approx \sqrt{4\pi(2l+1)}\,, \quad \text{ou } \big|\beta_l\big| \approx 2l+1\,. \tag{7.8.42}$$

Un calcul exact (exercices **7.54** et **7.55**) conduit effectivement à la valeur

$$\beta_l = i^l(2l+1)\,, \tag{7.8.43}$$

ce qui permet d'écrire :

$$e^{ipr\cos\theta} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l\,(2l+1)\,j_l(pr)\,P_l(\cos\theta)\,. \tag{7.8.44}$$

Nous souvenant que θ est l'angle entre les directions $\hat{\mathbf{p}}$ et $\hat{\mathbf{z}} = \hat{\mathbf{r}}$, nous en déduisons, grâce au théorème d'addition (7.6.51), le développement de l'onde plane :

$$e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} i^l\,j_l(pr)\,\overline{Y_m^l(\hat{\mathbf{p}})}\,Y_m^l(\hat{\mathbf{r}})\,, \tag{7.8.45}$$

dit encore "formule de Rayleigh", et qui nous sera fort utile lorsque nous envisagerons, chapitre 8, les états de diffusion du quanton à trois dimensions.

9 Le spin

A L'opérateur de spin

Nous disposons maintenant pour un quanton de deux moments angulaires : le moment angulaire général (nous dirons "total") $\mathbf{J}$, et le moment angulaire orbital $\mathbf{L}$. Il nous est alors loisible de définir un nouvel opérateur vectoriel par leur différence :

$$\mathbf{S} := \mathbf{J} - \mathbf{L} \,. \tag{7.9.1}$$

Cet opérateur présente les propriétés suivantes :
i) $\mathbf{S}$ *est un opérateur vectoriel* puisqu'il est combinaison linéaire des deux opérateurs vectoriels $\mathbf{J}$ et $\mathbf{L}$.
ii) $\mathbf{S}$ *est un moment angulaire.* Établissons en effet les relations de commutation de ses composantes. Par exemple :

$$\begin{aligned}
[S_x, S_y] &= [J_x - L_x, J_y - L_y] \\
&= [J_x, J_y] - [L_x, J_y] - [J_x, L_y] + [L_x, L_y] \\
&= iJ_z - iL_z - iL_z + iL_z \\
&= i\,(J_z - L_z) \,,
\end{aligned} \tag{7.9.2}$$

où les valeurs des trois premiers commutateurs de la deuxième ligne résultent des propriétés de commutation (7.3.19) et (7.3.20) de $\mathbf{J}$, générateur des rotations pour les états du quanton, avec tout opérateur vectoriel, et celle du quatrième résulte des propriétés (7.6.11) de $\mathbf{L}$. Finalement :

$$[S_x, S_y] = iS_z \,, \tag{7.9.3}$$

et, de façon générale

$$[S_k, S_l] = i\varepsilon_{klm}\, S_m \,, \tag{7.9.4}$$

ce qui fait bien de $\mathbf{S}$ un moment angulaire, relevant de la théorie générale développée dans la section 2, voir (7.2.19).
iii) $\mathbf{S}$ *commute avec les opérateurs "spatiaux"* $\mathbf{R}$, $\mathbf{P}$ *et* $\mathbf{L}$. Nous avons vu que $\mathbf{L}$ a, avec $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$, les mêmes relations de commutation que $\mathbf{J}$,

$$\begin{aligned}
[L_n, \mathbf{R}] &= i\,\mathbf{R} \wedge \hat{\mathbf{n}} \,, \\
[L_n, \mathbf{P}] &= i\,\mathbf{P} \wedge \hat{\mathbf{n}} \,,
\end{aligned} \tag{7.9.5}$$

en parallèle avec

$$\begin{aligned}
[J_n, \mathbf{R}] &= i\,\mathbf{R} \wedge \hat{\mathbf{n}} \,, \\
[J_n, \mathbf{P}] &= i\,\mathbf{P} \wedge \hat{\mathbf{n}} \,.
\end{aligned} \tag{7.9.6}$$

Par simple soustraction, il en résulte que :

$$\begin{aligned}
[S_n, \mathbf{R}] &= 0 \,, \\
[S_n, \mathbf{P}] &= 0 \,.
\end{aligned} \tag{7.9.7}$$

L'opérateur $\mathbf{S}$, commutant avec les opérateurs position $\mathbf{R}$ et quantité de mouvement $\mathbf{P}$, commute également avec toute combinaison de ces deux grandeurs, donc en particulier $\mathbf{L} = \mathbf{R} \wedge \mathbf{P}$:

$$[S_n, \mathbf{L}] = 0 \,. \tag{7.9.8}$$

Il en résulte que la grandeur **S** est compatible avec **R**, **P**, **L**, etc. Elle apparaît ainsi comme indépendante des grandeurs décrivant les relations du quanton avec son environnement spatial ; c'est donc une propriété *intrinsèque* du quanton. En particulier, les relations de commutation (7.9.7) montrent que **S** est indépendant du référentiel où l'on décrit le mouvement du quanton. En effet, **P** étant le générateur des translations spatiales, la deuxième relation (7.9.7) implique que **S** commute avec les opérateurs unitaires de translation. De même, **R** étant lié au générateur des transformations galiléennes (voir chapitre 5, en particulier (5.6.5)), la première relation (7.9.7) implique que **S** commute avec les opérateurs unitaires correspondants. En d'autres termes, la grandeur physique **S** est invariante par translation spatiale et par transformation galiléenne.

L'opérateur **S**, différence entre le moment angulaire total **J** et le moment angulaire **L**, orbital ou "extrinsèque" (dépendant du référentiel), peut à bon droit être appelé *moment angulaire intrinsèque*. Le mot anglais *spin*, plus court et plus imagé (il renvoie au mouvement de rotation d'une quenouille), s'est imposé (on aurait peut-être dû trouver un vocable français analogue et parler, par exemple, du "tournis" des quantons ?). Mais il faut prendre garde ici à ne pas pousser la métaphore trop loin, et à ne pas interpréter le spin comme lié à un mouvement de rotation du quanton sur lui-même. On a déjà vu les difficultés d'une telle image (*Rudiments*, exercice 1.19) et on y reviendra plus bas.

B L'espace des états de spin

L'indépendance de **S** par rapport aux autres grandeurs physiques implique que l'opérateur correspondant n'agit pas dans l'espace de Hilbert construit à partir des opérateurs **R** et **P** (chapitre 5), que nous noterons ici $\mathcal{H}_{\text{orb}}$ et appellerons espace de Hilbert "orbital" ou "spatial". On doit alors introduire un espace de Hilbert "de spin" $\mathcal{H}_{\text{spin}}$ dans lequel agit l'opérateur **S**. Puisque l'espace de Hilbert $\mathcal{H}$ des états du quanton doit permettre à la fois l'action des opérateurs spatiaux (fonctions de **R**, **P**) et celle des opérateurs de spin (fonctions de **S**), cet espace apparaît désormais comme le produit tensoriel

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{orb}} \otimes \mathcal{H}_{\text{spin}} \,. \tag{7.9.9}$$

Dès lors, il faut écrire la décomposition du moment angulaire total **J** en moment orbital **L** et spin **S** sous la forme

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} \otimes I_{\text{spin}} + I_{\text{orb}} \otimes \mathbf{S} \,, \tag{7.9.10}$$

où I_{orb} et I_{spin} sont les opérateurs identités dans $\mathcal{H}_{\text{orb}}$ et $\mathcal{H}_{\text{spin}}$. Mais nous commettrons le plus souvent l'abus de notation habituel $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ (voir chapitre 1, section 9B), déjà anticipé par l'écriture initiale (7.9.1). Une base, simple et souvent commode, de l'espace des états $\mathcal{H}$ peut être construite, par produit tensoriel, à partir de vecteurs propres d'opérateurs "spatiaux" (**R** ou **P** par exemple) *et* de vecteurs propres d'opérateurs de spin. Ainsi, pour étendre à $\mathcal{H}$ la réalisation "**r**" de $\mathcal{H}_{\text{orb}}$, il est naturel de choisir une base constituée des produits tensoriels des états propres de **R**, $|\mathbf{r}\rangle \in \mathcal{H}_{\text{orb}}$, et des états propres de S^2 et S_z, $|s, s_z\rangle \in \mathcal{H}_{\text{spin}}$, soit les états $|\mathbf{r}\,; s, s_z\rangle := |\mathbf{r}\rangle \otimes |s, s_z\rangle$ tels que

$$\begin{cases} \mathbf{R}\,|\mathbf{r}\,; s, s_z\rangle = \mathbf{r}\,|\mathbf{r}\,; s, s_z\rangle \,, \\ S^2\,|\mathbf{r}\,; s, s_z\rangle = s(s+1)\,|\mathbf{r}\,; s, s_z\rangle \,, \\ S_z\,|\mathbf{r}\,; s, s_z\rangle = s_z\,|\mathbf{r}\,; s, s_z\rangle \,. \end{cases} \tag{7.9.11}$$

(On aurait aussi bien pu choisir une base d'états propres communs à S^2, S_z et $\mathbf{P}$, $\{|\mathbf{p}\,;s,s_z\rangle\}$ pour étendre la réalisation "$\mathbf{p}$".) Dans cette base un vecteur quelconque s'écrira

$$|\psi\rangle = \int \mathrm{d}^3 r \sum_{s,s_z} |\mathbf{r}\,;s,s_z\rangle\langle\mathbf{r}\,;s,s_z|\psi\rangle\;, \tag{7.9.12}$$

et sera défini par ses composantes :

$$\psi(\mathbf{r}\,;s,s_z) := \langle\mathbf{r}\,;s,s_z|\psi\rangle\;, \tag{7.9.13}$$

qui sont des fonctions d'onde dépendant non seulement de la variable spatiale $\mathbf{r}$ mais des indices de spin (s,s_z).

Du fait que S^2 commute avec toutes les grandeurs physiques (ce qui n'est pas le cas de S_z, par exemple, qui ne commute pas avec les autres composantes de $\mathbf{S}$, donc de $\mathbf{J}$), les états correspondant aux différentes valeurs propres s sont sans relations : aucun opérateur d'évolution ne peut faire passer d'un état propre de S^2 à un autre de valeur propre différente. On considère donc usuellement qu'un quanton est caractérisé par une valeur unique de s ; on dira qu'"il a un spin s", ou qu'"il est de spin s". Dans ces conditions, son espace de spin $\mathcal{H}_{\text{spin}}$ n'est autre que l'espace de Hilbert $h^{(s)}$ de la représentation irréductible $\mathcal{D}^{(s)}$ du groupe des rotations, section 4C. Contrairement au moment angulaire orbital, le spin peut a priori prendre des valeurs demi-entières, aussi bien qu'entières. L'exemple — parmi d'autres — de l'électron, auquel l'expérience conduit à attribuer un spin ½, montre que ces valeurs demi-entières apparaissent effectivement. Comme nous le verrons en étudiant la composition de deux moments angulaires (section 10), c'est la valeur du spin qui détermine le caractère entier ou demi-entier du moment angulaire total.

Dans ces conditions, pour un quanton de spin s, l'espace des états de spin est l'espace propre correspondant de S^2, dont la dimension est $2s+1$. Ainsi, le quanton sera-t-il caractérisé, dans la réalisation "$\mathbf{r}$" par exemple, par les $(2s+1)$ fonctions d'onde

$$\psi(\mathbf{r}\,;\mu) = \langle\mathbf{r}\,;\mu|\psi\rangle\;,\quad \mu = -s, -s+1, \ldots, s-1, s \tag{7.9.14}$$

(la valeur — unique — de s est maintenant sous-entendue, et nous notons ici $\mu = s_z$). On préfère souvent l'écriture

$$\psi_\mu(\mathbf{r}) := \psi(\mathbf{r}\,;\mu)\;, \tag{7.9.15}$$

où la variable de spin μ apparaît alors comme indice de composante d'une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ considérée comme un vecteur de l'espace des états de spin à $(2s+1)$ dimensions.

On comprendra mieux les rôles respectifs des contributions du spin et du moment orbital au moment angulaire total (7.9.10) en explicitant la transformation de la fonction d'onde (7.9.15) sous une rotation quelconque $\mathsf{R} = \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$. L'opérateur unitaire de rotation engendré par le moment angulaire total $\mathbf{J}$ s'écrit :

$$\begin{aligned} U_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha) &= \exp(iJ_n\alpha) = \exp\left[i(L_n\otimes I_{\text{spin}} + I_{\text{orb}}\otimes S_n)\alpha\right] \\ &= \exp(iS_n\alpha)\otimes\exp(iL_n\alpha)\;. \end{aligned} \tag{7.9.16}$$

On reconnaît dans le premier facteur l'opérateur de rotation $\mathcal{D}^{(s)}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$ de la représentation iréductible correspondant au spin s et agissant dans l'espace de spin $\mathcal{H}_{\text{spin}}$, alors que le second est l'opérateur de rotation agissant dans l'espace orbital $\mathcal{H}_{\text{orb}}$. De façon plus concise :

$$U(\mathsf{R}) = \mathcal{D}^{(s)}(\mathsf{R}) \otimes U_{\text{orb}}(\mathsf{R})\,. \tag{7.9.17}$$

En conséquence, l'état $|\psi\rangle$ se transforme en $|\psi'\rangle = U(\mathsf{R})\,|\psi\rangle$, dont la fonction d'onde $\psi'_\mu(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r};\mu|\psi'\rangle$ s'écrit explicitement

$$\psi'_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{\mu'} \mathsf{D}^{(s)}_{\mu\mu'}(\mathsf{R})\,\psi_{\mu'}(\mathsf{R}^{-1}\mathbf{r})\,, \tag{7.9.18}$$

généralisation toute naturelle de (7.6.19) lorsque l'on tient compte du spin.

On peut, en fait, expliciter encore un peu plus la fonction d'onde $\psi'_\mu(\mathbf{r})$ de façon à faire apparaître l'ensemble des représentations irréductibles intervenant dans la rotation d'un état $|\psi\rangle$. Pour ce faire on envisage la décomposition (7.4.44) de l'opérateur de rotation U_{orb} en la somme directe de ses représentations irréductibles $\mathcal{D}^{(l)}$,

$$U_{\text{orb}} = \bigoplus_{l \text{ entier}} \mathcal{D}^{(l)}\,, \tag{7.9.19}$$

ainsi que la décomposition d'une fonction d'onde quelconque sur les fonctions propres du moment angulaire (7.6.16) et (7.6.25) :

$$\psi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} \gamma^\mu_{lm}\,\chi_\mu(r)\,Y^l_m(\theta,\varphi)\,. \tag{7.9.20}$$

On a alors, à partir de (7.9.18) et (7.6.44) :

$$\psi'_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{\mu'} \mathsf{D}^{(s)}_{\mu\mu'}(\mathsf{R}) \sum_{l,m,m'} \mathsf{D}^{(l)}_{mm'}(\mathsf{R})\,\gamma^{\mu'}_{lm}\,\chi_{\mu'}(r)\,Y^l_{m'}(\theta,\varphi)\,. \tag{7.9.21}$$

Le cas particulier le plus simple est celui des quantons "sans spin", ou, plus précisément, de spin nul. Dans ce cas, défini par la valeur $s = 0$, l'espace de spin est de dimension 1, et toutes les composantes de $\mathbf{S}$ y ont zéro pour unique valeur propre — elles sont donc nulles. On peut totalement oublier le spin et la description de l'état se fait au moyen, par exemple, d'une fonction d'onde usuelle, $\psi(\mathbf{r})$.

Envisageons maintenant, avec quelques détails, vu sa simplicité et son importance, le premier cas non-trivial, correspondant à $s = \frac{1}{2}$.

C Le spin 1/2

L'espace des états de spin, pour $s = \frac{1}{2}$, est de dimension 2 ; c'est un espace propre de S^2 correspondant à la valeur propre $s(s+1) = \frac{3}{4}$. Autrement dit, c'est un espace $h^{(1/2)}$ (voir section 4C). Une base en est fournie par les vecteurs propres de $S_0 = S_z$ ayant pour valeurs propres $\mu = \pm\frac{1}{2}$, soit $|\frac{1}{2},+\frac{1}{2}\rangle$ et $|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle$ dans la notation $|j,m\rangle$ antérieure. Plus brièvement, nous écrirons

$$|\uparrow\rangle := |\tfrac{1}{2},+\tfrac{1}{2}\rangle\,, \qquad |\downarrow\rangle := |\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\rangle\,. \tag{7.9.22}$$

Un état quelconque d'un quanton de spin ½ peut s'écrire

$$|\psi\rangle = \alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle\,. \tag{7.9.23}$$

où

$$\alpha = \langle\uparrow|\psi\rangle\,, \qquad \beta = \langle\downarrow|\psi\rangle\,. \tag{7.9.24}$$

Les coefficients α et β comprennent toutes les variables autres que le spin. Ce sont, par exemple dans la réalisation "$\mathbf{r}$", les composantes de la fonction d'onde que, dans la notation précédente, nous avions écrites

$$\alpha = \psi_{+\frac{1}{2}}(\mathbf{r})\,, \qquad \beta = \psi_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{r})\,. \tag{7.9.25}$$

Nous n'avons nul besoin, dans cette section, d'envisager les grandeurs autres que le spin (nous pouvons par exemple considérer le point $\mathbf{r}$ dans (7.9.25) comme fixé), et nous traiterons α et β comme de simples nombres — les composantes du vecteur $|\psi\rangle$. On peut encore adopter la notation matricielle, en écrivant

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, \qquad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}, \qquad |\psi\rangle = \begin{pmatrix}\alpha\\\beta\end{pmatrix}. \tag{7.9.26}$$

Cherchons à construire, dans l'espace $h^{(1/2)}$, les opérateurs de spin $\mathbf{S}$. D'après la théorie générale du moment angulaire (section 4), nous devons avoir :

$$\begin{cases} S^2\,|\uparrow\rangle = \frac{3}{4}\,|\uparrow\rangle\,, \\ S^2\,|\downarrow\rangle = \frac{3}{4}\,|\downarrow\rangle\,, \end{cases} \qquad \begin{cases} S_0\,|\uparrow\rangle = +\frac{1}{2}\,|\uparrow\rangle\,, \\ S_0\,|\downarrow\rangle = -\frac{1}{2}\,|\downarrow\rangle\,. \end{cases} \tag{7.9.27}$$

Les opérateurs S_+ et S_- agissent suivant :

$$\begin{cases} S_+\,|\uparrow\rangle = 0\,, \\ S_+\,|\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle\,, \end{cases} \qquad \begin{cases} S_-\,|\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle\,, \\ S_-\,|\downarrow\rangle = 0\,. \end{cases} \tag{7.9.28}$$

On a donc directement la représentation matricielle :

$$\mathsf{S}_0 = \begin{pmatrix}\frac{1}{2} & 0\\0 & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}, \qquad \mathsf{S}_+ = \begin{pmatrix}0 & 1\\0 & 0\end{pmatrix}, \qquad \mathsf{S}_- = \begin{pmatrix}0 & 0\\1 & 0\end{pmatrix}, \tag{7.9.29}$$

ou encore,

$$\mathsf{S}_x = \begin{pmatrix}0 & \frac{1}{2}\\\frac{1}{2} & 0\end{pmatrix}, \quad \mathsf{S}_y = \begin{pmatrix}0 & -\frac{i}{2}\\\frac{i}{2} & 0\end{pmatrix}, \quad \mathsf{S}_z = \begin{pmatrix}\frac{1}{2} & 0\\0 & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}. \tag{7.9.30}$$

On écrit conventionnellement

$$\mathbf{S} = \tfrac{1}{2}\,\boldsymbol{\sigma}\,, \tag{7.9.31}$$

où les composantes de $\boldsymbol{\sigma}$ sont les "matrices de Pauli" :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix}, \qquad \sigma_y = \begin{pmatrix}0 & -i\\i & 0\end{pmatrix}, \qquad \sigma_z = \begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix}. \tag{7.9.32}$$

Rappelons les propriétés algébriques essentielles des matrices de Pauli (voir exercice **1.22**), en changeant légèrement de notation :

$$\sigma_k\,\sigma_l = \delta_{kl}\,\mathrm{I} + i\,\varepsilon_{klm}\,\sigma_m\,, \quad k,l,m = 1,2,3\,. \tag{7.9.33}$$

Soit encore :

$$\begin{cases} \sigma_k^2 = \mathrm{I}\,, \\ \sigma_k\,\sigma_l + \sigma_l\sigma_k = 0\,, \\ [\sigma_k, \sigma_l] = 2i\,\varepsilon_{klm}\sigma_m\,. \end{cases} \tag{7.9.34}$$

On peut encore écrire, si $\mathbf{a}$ et $\mathbf{b}$ sont deux vecteurs numériques (appartenant à l'espace euclidien $\mathbb{R}^3$) :

$$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{b}) = \mathbf{a}\cdot\mathbf{b}\,\mathrm{I} + i\,(\mathbf{a}\wedge\mathbf{b})\cdot\boldsymbol{\sigma}\,. \tag{7.9.35}$$

Cette formule est également valide si $\mathbf{a}$ et $\mathbf{b}$ sont deux opérateurs vectoriels commutant avec $\boldsymbol{\sigma}$. On vérifie (à l'aide du résultat de l'exercice **1.22c**) que les matrices (7.9.30) satisfont bien aux relations de commutation (7.2.19) définitoires du moment angulaire. Nous pouvons maintenant déterminer la forme explicite de l'opérateur unitaire de rotation

$$\mathcal{D}^{(1/2)}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha) := \exp(i\,\mathbf{S}\cdot\hat{\mathbf{n}}\,\alpha) \tag{7.9.36}$$

(dans le sous-espace de spin $\mathcal{H}_{\text{spin}}$ seule la partie $\mathbf{S}$ du moment angulaire total agit comme générateur des rotations). La matrice argument de l'exponentielle, soit

$$\mathsf{M} := i\frac{\alpha}{2}\,\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{n}}\,, \tag{7.9.37}$$

satisfait d'après (7.9.35) l'identité

$$\mathsf{M}^2 = \left(\frac{i\alpha}{2}\right)^2 \mathrm{I}\,. \tag{7.9.38}$$

On en déduit immédiatement ses puissances successives,

$$\mathsf{M}^{2k} = \left(\frac{i\alpha}{2}\right)^{2k}\mathrm{I}\,, \qquad \mathsf{M}^{2k+1} = \left(\frac{i\alpha}{2}\right)^{2k+1}\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{n}}\,, \qquad (k \text{ entier}) \tag{7.9.39}$$

d'où l'exponentielle :

$$\begin{aligned} \mathsf{D}^{(1/2)}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha) &:= \sum_{q=0}^{\infty}\frac{1}{q!}\,\mathsf{M}^q \\ &= \cos\frac{\alpha}{2}\,\mathrm{I} + i\sin\frac{\alpha}{2}\,\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{n}}\,. \end{aligned} \tag{7.9.40}$$

On peut vérifier que ces matrices sont bien unitaires. La représentation $\mathcal{D}^{(1/2)}$ du groupe des rotations ainsi obtenue est la plus simple (exercices **7.56**, **7.58**). Elle permet souvent une étude plus rapide de certaines questions que l'utilisation des matrices orthogonales elle-même (qui s'identifient à la représentation $\mathcal{D}^{(1)}$, voir exercice **7.17**). Cependant, elle présente la particularité de n'être pas une "vraie" représentation, au sens où la rotation d'un tour ($\alpha = 2\pi$) y est représentée non par l'identité, mais par

$$\mathcal{D}^{(1/2)}(2\pi) = -I\,. \tag{7.9.41}$$

Par contre, pour un double tour ($\alpha = 4\pi$), on retrouve bien l'identité :

$$\mathcal{D}^{(1/2)}(4\pi) = I\,. \tag{7.9.42}$$

Il en résulte que les opérateurs $\mathcal{D}^{(1/2)}$ ne représentent le groupe des rotations qu'à une phase (ici, un signe) près :

$$\mathcal{D}^{(1/2)}(\mathsf{R})\,\mathcal{D}^{(1/2)}(\mathsf{R}') = \pm\,\mathcal{D}^{(1/2)}(\mathsf{R}\mathsf{R}')\,. \tag{7.9.43}$$

On dit qu'il s'agit d'une représentation "projective". Ce caractère est lié aux propriétés particulières des spins demi-entiers (voir section 5) et se retrouve pour toutes les représentations demi-entières, $\mathcal{D}^{(s)}$ où $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \ldots$

D L'hélicité et le cas de la masse nulle

La notion de spin introduite ici dans le cadre de la théorie quantique galiléenne vaut aussi dans le cadre einsteinien, à quelques subtilités près. En théorie quantique einsteinienne, comme en théorie galiléenne, un quanton est bien caractérisé par son moment angulaire intrinsèque ou spin. Un quanton de spin s (façon de parler, on l'a vu) possède un espace des états de spin de dimension $(2s+1)$, sauf pour une classe de quantons suffisamment importante pour valoir mention, même si de telles considérations sortent du cadre strict de cet ouvrage. C'est que la relativité einsteinienne autorise l'existence d'objets de masse nulle, qui n'ont pas d'équivalent galiléen. Ces objets, qui se déplacent toujours à la vitesse-limite c, ne peuvent être décrits de façon entièrement cohérente dans l'espace-temps galiléen. Ils ont pourtant une importance physique considérable puisqu'appartient à cette classe, pour autant que nous le sachions, le photon, quanton du champ électromagnétique (on a longtemps pensé que tel était aussi le cas des neutrinos, mais il semble bien aujourd'hui qu'il faille leur reconnaître une masse non-nulle). Que la notion de spin doive être modifiée pour ces particules peut se comprendre aisément : le moment angulaire intrinsèque d'un objet est, après tout, son moment angulaire dans le référentiel où il est au repos (et où son moment angulaire orbital est donc nul). Mais un objet de masse nulle n'est au repos dans aucun référentiel ! Pour le dire autrement, il n'existe aucun moyen d'immobiliser l'objet et d'étudier ses rotations propres.

Tout spécifiquement einsteinien que soit ce problème, on peut néanmoins l'approcher en poussant l'étude des quantons galiléens. Cela va être l'occasion d'introduire une nouvelle grandeur physique, intéressante par elle-même, qui couple les propriétés de spin et les propriétés spatiales. Les états de spin d'un quanton de spin s appartiennent à l'espace de Hilbert $h^{(s)}$ de dimension $(2s+1)$, dans lequel une base commode est fournie par les vecteurs propres d'une composante de l'opérateur $\mathbf{S}$. Au lieu de considérer, comme nous l'avons fait jusqu'ici, une composante sur un axe donné arbitraire, telle S_z, il est loisible de s'intéresser à une composante sur un axe lié à une grandeur physique vectorielle du quanton lui-même. Dans la mesure où nombre d'expériences mettent au premier plan la quantité de mouvement du quanton (par exemple, les expériences de collision), nous définissons la grandeur

$$\Sigma := \mathbf{S}\cdot\hat{\mathbf{P}}\,, \tag{7.9.44}$$

où l'opérateur $\hat{\mathbf{P}} = \mathbf{P}/P$ est le vecteur unitaire porté par la quantité de mouvement. Cette direction $\hat{\mathbf{P}}$ étant elle-même une grandeur quantique, nous noterons aussi, en cohérence avec (7.7.26) :

$$\Sigma = S^P\,. \tag{7.9.45}$$

Puisque $\mathbf{L}\cdot\mathbf{P}=0$ (tout comme $\mathbf{L}\cdot\mathbf{R}=0$, voir exercice **7.31**), on peut écrire aussi bien :

$$\Sigma=(\mathbf{L}+\mathbf{S})\cdot\hat{\mathbf{P}}=\mathbf{J}\cdot\hat{\mathbf{P}}\,. \tag{7.9.46}$$

La grandeur Σ est appelée "hélicité". C'est la composante du moment angulaire sur la quantité de mouvement et donc le générateur des rotations autour de la direction du mouvement (encore faut-il ne pas oublier que cette direction est elle-même une grandeur quantique). Pour un quanton de spin s, les valeurs propres de l'hélicité $\Sigma=S^P$, comme celles de la composante S_z, sont au nombre de $(2s+1)$ et prennent les valeurs $-s,-s+1,\ldots,s-1,s$. Les vecteurs propres de Σ peuvent être explicités aisément à partir de ceux de S_z, étudiés plus haut. Supposons d'abord que le quanton est dans un état propre de la quantité de mouvement, ou tout au moins de la direction de sa quantité de mouvement dont la valeur $\hat{\mathbf{p}}$ est donc bien définie, de sorte que son hélicité s'écrit $\Sigma=\mathbf{S}\cdot\hat{\mathbf{p}}=S_p$. Associons alors à tout axe $\hat{\mathbf{p}}$ une rotation, notée $\rho_{\hat{\mathbf{p}}}$, qui amène l'axe de référence $\hat{\mathbf{z}}$ sur cet axe,

$$\rho_{\hat{\mathbf{p}}}\,\hat{\mathbf{z}}=\hat{\mathbf{p}} \tag{7.9.47}$$

(voir exercice **7.4**), de sorte que l'on peut écrire

$$\Sigma=\mathbf{S}\cdot\hat{\mathbf{p}}=\mathbf{S}\cdot\big(\rho_{\hat{\mathbf{p}}}\,\hat{\mathbf{z}}\big)=\big(\rho_{\hat{\mathbf{p}}}^{-1}\mathbf{S}\big)\cdot\hat{\mathbf{z}}\,, \tag{7.9.48}$$

en utilisant l'invariance par rotation du produit scalaire. Mais le spin $\mathbf{S}$ est un opérateur dans l'espace des états de spin $h^{(s)}$, ce qui veut dire qu'il se transforme par rotation sous l'action de la représentation unitaire irréductible $\mathcal{D}^{(s)}$ du groupe des rotations : $\mathsf{R}\,\mathbf{S}=\mathcal{D}^{(s)}(\mathsf{R}^{-1})\,\mathbf{S}\,\mathcal{D}^{(s)}(\mathsf{R})$ pour toute rotation R. On peut alors écrire (7.9.48) sous la forme

$$S_p=\big[\mathcal{D}^{(s)}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}})\,\mathbf{S}\,\mathcal{D}^{(s)}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}}^{-1})\big]\cdot\hat{\mathbf{z}}=\mathcal{D}^{(s)}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}})\,S_z\,\mathcal{D}^{(s)}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}}^{-1})\,. \tag{7.9.49}$$

Notons $|s,s_z\rangle$ les états propres de S_z, et $|s,s_p\rangle$ les états propres de l'hélicité S_p. L'hélicité S_p et la composante S_z étant, d'après (7.9.49), reliées par la transformation unitaire $\mathcal{D}^{(s)}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}})$, on obtient un état propre de S_p, de valeur propre μ, à partir de l'état propre de S_z de même valeur propre, par l'action de cette transformation unitaire :

$$|s,s_p{=}\mu\rangle=\mathcal{D}^{(s)}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}})\,|s,s_z{=}\mu\rangle\,. \tag{7.9.50}$$

Les états propres de l'hélicité sont ainsi des combinaisons linéaires des états propres de S_z avec, c'est un point crucial, des coefficients dépendants de la valeur propre $\hat{\mathbf{p}}$ de la direction la quantité de mouvement. Autrement dit, pour un quanton de spin s, les états propres communs à la quantité de mouvement $\mathbf{P}$ et à l'hélicité Σ s'écrivent (dans l'espace des états complet) :

$$|\mathbf{p};s,s_p{=}\mu\rangle=\mathcal{D}^{(s)}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}})\,|\mathbf{p};s,s_z{=}\mu\rangle=|\mathbf{p}\rangle\otimes\mathcal{D}^{(s)}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}})\,|s,s_z{=}\mu\rangle\,. \tag{7.9.51}$$

Pour un état $|u\rangle$ plus général présentant une amplitude de probabilité $\langle\mathbf{p}|u\rangle$ en quantité de mouvement, on peut alors définir des états propres d'hélicité selon

$$\begin{aligned}|u;s,s_p{=}\mu\rangle&=\mathcal{D}^{(s)}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}})\,|u;s,s_z{=}\mu\rangle\\&=\int\mathrm{d}^3p\,\langle\mathbf{p}|u\rangle\,\mathcal{D}^{(s)}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}})\,|\mathbf{p};s,s_z{=}\mu\rangle\,,\end{aligned} \tag{7.9.52}$$

dont il vaut la peine de noter qu'ils ne sont *pas* de la forme factorisée (7.9.51), produit tensoriel d'un vecteur d'état spatial et d'un vecteur d'état de spin, mais présentent une implexité non-triviale couplant leurs propriétés en quantité de mouvement et en hélicité.

L'hélicité est une grandeur scalaire, comme sa définition (7.9.44) le montre. Elle est donc invariante par rotation, ce qui n'est pas le cas d'une composante du spin sur un axe fixe, comme S_z. Les vecteurs propres de l'hélicité restent inchangés sous l'action d'une rotation. Mais l'hélicité n'est pas invariante par changement de repère inertiel, ce qui explique pourquoi l'espace des états de spin d'un quanton ne peut se réduire à un espace à une dimension correspondant à une valeur propre et une seule de l'hélicité. En effet, la quantité de mouvement est affectée par un changement de repère : lors d'une transformation de Galilée à la vitesse $\mathbf{v}$, elle devient $\mathbf{P}' = \mathbf{P} - m\mathbf{v}$. La grandeur hélicité n'est donc pas non plus invariante par une telle transformation, à la différence du spin lui-même. On peut d'ailleurs vérifier aisément que l'hélicité Σ ne commute pas avec le générateur des transformations de Galilée (exercice **7.59**).

Explicitons l'action des transformations de Galilée sur un état propre de l'hélicité — supposé également, par souci de simplicité, état propre de la quantité de mouvement avec la valeur propre $\mathbf{p}$. Une transformation de Galilée à la vitesse $\mathbf{v}$ transforme cette valeur propre en $\mathbf{p}' = \mathbf{p} - m\mathbf{v}$. L'opérateur unitaire $U(\mathbf{v})$ correspondant agit donc sur l'état propre d'hélicité (7.9.50) suivant

$$\begin{aligned} U(\mathbf{v})|s, s_p{=}\mu\rangle &= U(\mathbf{v})\, \mathcal{D}^{(s)}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}})|s, s_z{=}\mu\rangle \\ &= U(\mathbf{v})\, \mathcal{D}^{(s)}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}})\, U^{-1}(\mathbf{v})\, U(\mathbf{v})|s, s_z{=}\mu\rangle\,. \end{aligned} \tag{7.9.53}$$

L'opérateur $U(\mathbf{v})$ réalisant la transformation du référentiel où la quantité de mouvement vaut $\mathbf{p}$ au référentiel où elle vaut $\mathbf{p}'$, on a

$$U(\mathbf{v})\, \mathcal{D}^{(s)}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}})\, U^{-1}(\mathbf{v}) = \mathcal{D}^{(s)}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}'})\,. \tag{7.9.54}$$

En conséquence :

$$\begin{aligned} U(\mathbf{v})|s, s_p{=}\mu\rangle &= \mathcal{D}^{(s)}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}'})\, U(\mathbf{v})|s, s_z{=}\mu\rangle \\ &= \mathcal{D}^{(s)}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}'})|s, s_z{=}\mu\rangle\,, \end{aligned} \tag{7.9.55}$$

la dernière ligne découlant de l'invariance galiléenne des états propres de S_z. On peut alors écrire, en utilisant la relation inverse de (7.9.50) :

$$\begin{aligned} U(\mathbf{v})|s, s_p{=}\mu\rangle &= \mathcal{D}^{(s)}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}'}\,)\, \mathcal{D}^{(s)}(\rho^{-1}_{\hat{\mathbf{p}}})|s, s_p{=}\mu\rangle \\ &= \mathcal{D}^{(s)}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}'}\, \rho^{-1}_{\hat{\mathbf{p}}})|s, s_p{=}\mu\rangle\,. \end{aligned} \tag{7.9.56}$$

Une transformation de Galilée transforme ainsi un état propre de l'hélicité en une superposition des états propres correspondants aux $(2s+1)$ valeurs propres possibles :

$$U(\mathbf{v})|s, s_p{=}\mu\rangle = \sum_{\nu} \mathsf{D}^{(s)}_{\nu\mu}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}'}\, \rho^{-1}_{\hat{\mathbf{p}}})|s, s_p{=}\nu\rangle\,. \tag{7.9.57}$$

Autrement dit, l'espace des états de spin du quanton est bien de dimension $(2s+1)$, aussi bien lorsqu'on le rapporte à une base d'états propres de l'hélicité (invariante par rotation, mais pas par transformation de Galilée) qu'à une base

d'états propres d'une composante du spin sur un axe fixe (invariante par transformation de Galilée, mais pas par rotation).

Considérons maintenant un quanton de très grande quantité de mouvement moyenne $\langle P\rangle$. Des transformations de Galilée à des vitesses "raisonnables" $v \ll \langle P\rangle/m$ ne modifieront que peu sa quantité de mouvement, et donc son hélicité. Autrement dit, quand la vitesse (moyenne) du quanton croît indéfiniment, les états propres de l'hélicité tendent à se découpler et à devenir invariants sous les transformations de Galilée. À la limite d'une quantité de mouvement infinie, l'espace des états de spin, de dimension $(2s+1)$ cesse d'être irréductible et se sépare en $(2s+1)$ espaces irréductibles de dimension 1 — les espaces propres de l'hélicité. On peut expliciter ce découplage pour les états propres de la quantité de mouvement. En effet, pour $p \gg mv$, les axes $\hat{\mathbf{p}}$ et $\hat{\mathbf{p}}'$ tendent à coïncider, de sorte que la rotation $\rho_{\hat{\mathbf{p}}'}\,\rho_{\hat{\mathbf{p}}}^{-1}$ qui figure en (7.9.56) se réduit à l'identité : les états propres d'hélicité deviennent invariants. Si ce cas extrême est non-physique dans le cadre galiléen, il permet au moins de comprendre que la même situation prévaut pour des quantons einsteiniens de masse nulle, dont la vitesse maximale, ou mieux encore la rapidité infinie, permet de penser que leur comportement est fort analogue à celui des quantons galiléens de vitesse infinie.

Un quanton einsteinien élémentaire de masse nulle est donc caractérisé, non pas par un spin à proprement parler, mais par son hélicité, qui ne prend a priori qu'une valeur, entière ou demi-entière. Cependant, si ce quanton participe à des interactions invariantes par réflexion d'espace, l'espace de ses états doit être invariant par cette opération. Puisque le spin est un pseudo-vecteur ($\mathfrak{P}\,S_i\,\mathfrak{P}^{-1} = S_i$) et la quantité de mouvement un vrai vecteur ($\mathfrak{P}\,P_i\,\mathfrak{P}^{-1} = -P_i$), l'hélicité Σ (7.9.44) est un pseudo-scalaire et change de signe par réflexion d'espace :

$$\mathfrak{P}\,\Sigma\,\mathfrak{P}^{-1} = -\Sigma\,. \tag{7.9.58}$$

Il s'ensuit que l'espace des états du quanton doit comprendre des états propres correspondants à deux (et deux seulement) valeurs propres opposées de l'hélicité, σ et $-\sigma$.

C'est donc par abus de langage que l'on parle du photon comme d'un quanton "de spin 1" : il possède un espace des états "de spin" de dimension 2 et non de dimension 3, comme ce serait le cas pour un quanton de masse non-nulle et de (vrai) spin 1 (l'exercice **7.61** propose sur cet état de choses un intéressant paradoxe physique). Ceci est d'ailleurs (heureusement) en conformité avec l'existence de deux (et deux seulement) états de polarisation indépendants dans la description classique d'une onde électromagnétique. Le cas du neutrino est (ou était...) plus étrange encore. Dans la mesure où cette particule n'est assujettie qu'aux interactions faibles, qui ne sont pas invariantes par réflexion, rien ne l'oblige à avoir deux états d'hélicité — tout au moins si sa masse est rigoureusement nulle, ce qui est désormais très contesté.

10 Composition des moments angulaires

A Addition de deux moments angulaires

Il arrive fréquemment que l'on ait à considérer un moment angulaire résultant de l'addition de deux autres :

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2\,. \tag{7.10.1}$$

Ceci peut se produire, par exemple, lorsque l'on envisage le moment angulaire total d'un quanton, somme de son moment orbital et de son spin,

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}\,, \tag{7.10.2}$$

ou bien lorsque l'on étudie le spin d'un système de deux quantons, somme des spins individuels de chacun d'entre eux :

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2\,. \tag{7.10.3}$$

Plus généralement, dans des systèmes complexes, à plusieurs quantons, de telles additions pourront impliquer un grand nombre de moments angulaires, orbitaux ou de spin.

Supposons connus les états propres de chaque moment angulaire $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$, c'est-à-dire, plus précisément, les états propres $\{|j_1, m_1\rangle\}$ de J_1^2 et J_{1z} d'une part, et les états propres $\{|j_2, m_2\rangle\}$ de J_2^2 et J_{2z} d'autre part. On peut maintenant chercher à connaître les états propres $\{|j, m\rangle\}$ du moment angulaire total (de J^2 et J_z). Pour éviter toute confusion, rappelons-nous que la somme (7.10.1) signifie en réalité que l'opérateur $\mathbf{J}$ agit dans l'espace de Hilbert

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2\,, \tag{7.10.4}$$

produit tensoriel des espaces où agissent $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$ respectivement, et que l'écriture (7.10.1) est un abus de langage pour désigner

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 \otimes I_2 + I_1 \otimes \mathbf{J}_2\,, \tag{7.10.5}$$

où I_1 et I_2 sont les opérateurs unité dans $\mathcal{H}_1$ et $\mathcal{H}_2$. Dans cet espace $\mathcal{H}$, il existe une base naturelle, obtenue par produit tensoriel à partir des bases respectives d'états propres de $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$. On notera

$$|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle := |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle \tag{7.10.6}$$

ces vecteurs de base ; on omettra parfois d'ailleurs les symboles j_1 et j_2 pour noter ces vecteurs $|m_1, m_2\rangle$ plus brièvement. Les états propres de $\mathbf{J}$ s'expriment comme combinaison linéaire de ces vecteurs de base :

$$|j, m\rangle = \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ j_1, j_2}} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m\rangle\,. \tag{7.10.7}$$

Il convient néanmoins de spécifier davantage ces états. En effet, les vecteurs $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ sont états propres des quatre opérateurs $\{J_1^2, J_{1z}, J_2^2, J_{2z}\}$ qui, évidemment, commutent deux à deux. Par contre, les deux opérateurs $\{J^2, J_z\}$ ne suffisent pas à définir leurs vecteurs propres communs : on verra, a posteriori, qu'un jeu de valeurs propres (j, m) définit, non un vecteur, mais un sous-espace propre. Il y a donc dégénérescence. Il est aisé d'y remédier. En effet les opérateurs J_1^2 et J_2^2 sont scalaires et, comme tels, commutent avec toutes les composantes du moment angulaire total, générateur des rotations. Ils commutent en particulier avec J^2 et J_z. On peut donc chercher les états propres communs à $\{J_1^2, J_2^2, J^2, J_z\}$. La dégénérescence se trouve alors levée. Ces états propres, notés naturellement $\{|j_1, j_2; j, m\rangle\}$ s'expriment dans la base tensorielle

$\{|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\}$ par une sommation qui ne porte plus sur (j_1, j_2), puisque l'on reste à l'intérieur du sous-espace propre correspondant de J_1^2 et J_2^2 :

$$|j_1, j_2; j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\langle j_1, m_1; j_2, m_2|j_1, j_2; j, m\rangle \, . \tag{7.10.8}$$

Les coefficients numériques $\langle j_1, m_1; j_2, m_2|j_1, j_2; j, m\rangle$ qui réalisent ce changement de base définissent une matrice unitaire. On peut inverser la formule (7.10.8) et écrire :

$$|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = \sum_{j, m} |j_1, j_2; j, m\rangle\langle j_1, j_2; j, m|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \, . \tag{7.10.9}$$

Ces coefficients s'appellent *coefficients de Clebsch-Gordan*. La théorie de la composition des moments angulaires permet de les calculer.

On peut restreindre encore un peu l'expression (7.10.8). En effet, l'on a

$$J_z = J_{1z} + J_{2z} \, . \tag{7.10.10}$$

Il en résulte qu'un état propre de J_{1z} et J_{2z} avec des valeurs propres m_1 et m_2 est automatiquement état propre de J_z avec une valeur propre

$$m = m_1 + m_2 \, . \tag{7.10.11}$$

Autrement dit, le coefficient de Clebsch-Gordan est nul si $m \neq m_1 + m_2$. On peut alors écrire :

$$|j_1, j_2; j, m\rangle = \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ (m_1 + m_2 = m)}} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\langle j_1, m_1; j_2, m_2|j_1, j_2; j, m\rangle \, . \tag{7.10.12}$$

Nous voudrions maintenant savoir, partant de deux valeurs j_1 et j_2 du moment angulaire, quelles valeurs j du moment angulaire total sont possibles ? D'après (7.10.11) en tout cas, m ne peut dépasser la valeur maximale

$$(m)_{\max} = (m_1)_{\max} + (m_2)_{\max} = j_1 + j_2 \, . \tag{7.10.13}$$

On a donc aussi :

$$(j)_{\max} = j_1 + j_2 \, . \tag{7.10.14}$$

Nous allons traiter en détail le cas le plus simple, celui de deux spins 1/2.

B Le cas de deux spins 1/2

Ici les valeurs propres j_1 et j_2 sont fixées d'emblée et valent $\frac{1}{2}$ chacune, et puisqu'il s'agit de spins, nous préférerons les noter s_1 et s_2. L'espace de Hilbert où agit l'opérateur de spin total,

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \, , \tag{7.10.15}$$

est de dimension 4 : $\mathcal{H} = h^{(1/2)} \otimes h^{(1/2)}$. Les quatre vecteurs de la base tensorielle $\{|s_1 = \frac{1}{2}, \mu_1; s_2 = \frac{1}{2}, \mu_2\rangle\}$ seront notés en abrégé :

$$\begin{cases} |\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \, , \\ |\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle \, , \\ |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle = |\downarrow\uparrow\rangle \, , \\ |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \, . \end{cases} \tag{7.10.16}$$

Puisque chaque vecteur propre de S_z de valeur propre μ est une combinaison linéaire des vecteurs propres de S_{1z} et S_{2z} tels que $\mu = \mu_1 + \mu_2$, on voit immédiatement que l'espace de Hilbert se sépare en trois sous-espaces propres de S_z correspondant aux valeurs propres :
— $\mu = 1$, sous-espace à une dimension engendré par $|\uparrow\uparrow\rangle$;
— $\mu = 0$, sous-espace à deux dimensions engendré par $|\uparrow\downarrow\rangle$ et $|\downarrow\uparrow\rangle$;
— $\mu = -1$, sous-espace à une dimension engendré par $|\downarrow\downarrow\rangle$.
Par conséquent, $|\uparrow\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\downarrow\rangle$, états propres de S_z, doivent être automatiquement états propres de S^2. On peut expliciter cet opérateur :

$$\begin{aligned} S^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 &= S_1^2 + S_2^2 + 2\,\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \\ &= \tfrac{3}{2}\, I + 2\, S_{1z}\, S_{2z} + S_{1+}\, S_{2-} + S_{1-}\, S_{2+}\,, \end{aligned} \tag{7.10.17}$$

où nous avons utilisé le fait que, dans l'espace de Hilbert $\mathcal{H}$, les opérateurs S_1^2 et S_2^2 sont des multiples de l'identité (de valeur propre $\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) = \frac{3}{4}$). Sous cette forme, il est très aisé de calculer l'action de l'opérateur S^2 sur les vecteurs de base (7.10.16). On voit que, par exemple,

$$\begin{aligned} S^2\,|\uparrow\uparrow\rangle &= \big(\tfrac{3}{2}\, I + 2\, S_{1z}\, S_{2z} + S_{1+}\, S_{2-} + S_{1-}\, S_{2+}\big)|\uparrow\uparrow\rangle \\ &= \tfrac{3}{2}\,|\uparrow\uparrow\rangle + 2\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,|\uparrow\uparrow\rangle + 0 + 0 \\ &= 2\,|\uparrow\uparrow\rangle\,. \end{aligned} \tag{7.10.18}$$

Pour l'ensemble de la base :

$$\begin{cases} S^2\,|\uparrow\uparrow\rangle = 2\,|\uparrow\uparrow\rangle\,, \\ S^2\,|\uparrow\downarrow\rangle = \ \ |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\,, \\ S^2\,|\downarrow\uparrow\rangle = \ \ |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\,, \\ S^2\,|\downarrow\downarrow\rangle = 2\,|\downarrow\downarrow\rangle\,. \end{cases} \tag{7.10.19}$$

Les vecteurs $|\uparrow\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\downarrow\rangle$ sont donc bien *déjà* vecteurs propres de S^2 ; la valeur propre $S^2 = 2$ est de la forme $s(s+1)$ avec $s = 1$. On peut donc écrire

$$|\uparrow\uparrow\rangle = |1, 1\rangle\,, \tag{7.10.20}$$

suivant que ce même vecteur est envisagé comme vecteur propre de S_{1z} et S_{2z} (avec les valeurs propres $\mu_1 = \mu_2 = 1/2$) ou de S^2 et S_z (avec les valeurs propres $s = 1$, $\mu = 1$). De même :

$$|\downarrow\downarrow\rangle = |1, -1\rangle\,. \tag{7.10.21}$$

Dans le sous-espace propre $\mu = 0$, il est facile maintenant de diagonaliser S^2, obtenant deux vecteurs propres correspondant respectivement à $s = 1$ et $s = 0$ (soit aux valeurs propres 2 et 0 pour S^2) :

$$\tfrac{1}{\sqrt{2}}\,\big(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\big) = |1, 0\rangle\,, \tag{7.10.22}$$

$$\tfrac{1}{\sqrt{2}}\,\big(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\big) = |0, 0\rangle\,. \tag{7.10.23}$$

Il est important de noter que sous l'échange des deux spins $1 \leftrightarrow 2$, l'état de spin total 0, équation (7.10.23), est antisymétrique, alors que les états de spin 1, équations (7.10.20) à (7.10.22), sont symétriques. D'ailleurs, la forme des vecteurs propres aurait également pu être prévue a priori d'après l'invariance de l'opérateur S^2

par l'échange 1↔2, entraînant nécessairement la symétrie ou l'antisymétrie de ses vecteurs propres.

Nous avons donc obtenu le résultat suivant : dans l'espace des états de deux spins ½, il existe une base de vecteurs propres du spin total, composée des trois vecteurs de base correspondant à un spin total 1 ($s = 1$, $\mu = +1, 0, -1$) et d'un vecteur de base de spin 0 ($s = 0$, $\mu = 0$). Autrement dit l'espace de Hilbert $\mathcal{H}$ se décompose en une somme directe de deux espaces propres de S^2 :

$$h^{(1/2)} \otimes h^{(1/2)} = h^{(0)} \oplus h^{(1)} \,. \tag{7.10.24}$$

On dit couramment que la composition de deux spins 1/2 donne soit "un état triplet" (en fait les trois états de spin 1), soit "un état singulet" (un état de spin 0).

C Le cas général

I1 s'agit maintenant de combiner deux moments angulaires quelconques $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$, c'est-à-dire de déterminer l'ensemble des valeurs possibles du moment angulaire total $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$. Autrement dit, il s'agit de décomposer le produit tensoriel $\mathcal{H} = h^{(j_1)} \otimes h^{(j_2)}$ en une somme directe de sous-espaces irréductibles $h^{(j)}$ généralisant ainsi (7.10.24). Il se pourrait que dans une telle décomposition apparaissent plusieurs "copies" de certains sous-espaces, c'est-à-dire qu'ils aient une multiplicité supérieure à l'unité. Soit n_j la multiplicité de $h^{(j)}$ ($n_j = 0$ si $h^{(j)}$ n'apparaît pas dans la décomposition). Considérons maintenant les sous-espaces propres de J_z, soit $\mathcal{H}^{(m)}$ pour la valeur propre m. On sait qu'à chaque valeur propre j de J^2 correspondent les $(2j + 1)$ valeurs propres m de J_z telles que $|m| \leq j$. Ainsi, chaque sous-espace $h^{(j)}$ fournit un vecteur de base à $\mathcal{H}^{(m)}$ si et seulement si $|m| \leq j$. Il en résulte que le nombre de ces vecteurs de base, c'est-à-dire la dimension de $\mathcal{H}^{(m)}$, est égale au nombre de sous-espaces $h^{(j)}$ pour lesquels $j \geq |m|$, soit :

$$\dim \mathcal{H}^{(m)} = \sum_{j \geq m} n_j \,. \tag{7.10.25}$$

Inversement, par différence de (7.10.25) et de la même formule écrite pour $m-1$:

$$n_m = \dim \mathcal{H}^{(m)} - \dim \mathcal{H}^{(m-1)} \,. \tag{7.10.26}$$

Or, la dimension de $\mathcal{H}^{(m)}$ est très facile à calculer dans la base originelle $\{|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\}$. À partir de la relation (7.10.11), on voit que cette dimension n'est autre que le nombre de couples (m_1, m_2) tels que $m_1 + m_2 = m$ avec $|m_1| \leq j_1$ et $|m_2| \leq j_2$. Un schéma illustre ici la situation mieux qu'un long discours (figure **7.17a**). Il montre que :

$$\dim \mathcal{H}^{(m)} = \begin{cases} 0 \,, & j_1 + j_2 < m \,, \\ j_1 + j_2 + 1 - m \,, & |j_1 - j_2| \leq m \leq j_1 + j_2 \,, \\ j_1 + j_2 + 1 - |j_1 - j_2| \,, & 0 \leq m \leq |j_1 - j_2| \,, \end{cases} \tag{7.10.27}$$

(avec naturellement $\dim \mathcal{H}^{(-m)} = \dim \mathcal{H}^{(m)}$). En conséquence, d'après (7.10.26) (la figure **7.17a** est explicite), la valeur maximale de j correspond à la valeur maximale de m, soit $j = j_1 + j_2$ comme on l'a déjà vu en (7.10.14). Pour la valeur suivante (en descendant) de m, soit $j_1 + j_2 - 1$, le sous-espace $\mathcal{H}^{(j_1+j_2-1)}$

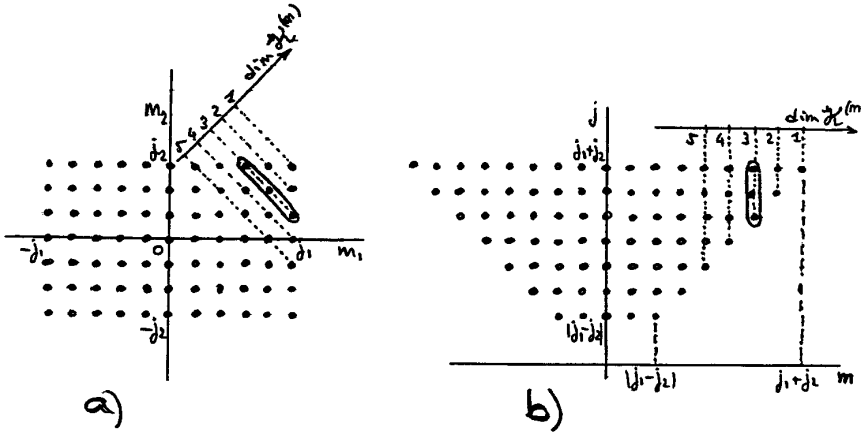


FIG. 7.17 – **La composition de deux moments angulaires**
a) Dans ce graphique, chaque point, de coordonnées (m_1, m_2), représente un vecteur de la base tensorielle $\{|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\}$ de l'espace $h^{(j_1)} \otimes h^{(j_2)}$. On obtient la dimension des sous-espaces propres $\mathcal{H}^{(m)}$ de J_z, en comptant le nombre de points sur les diagonales $m = m_1 + m_2$.
b) Dans ce graphique, chaque point, de coordonnées (j, m), représente un vecteur de la base $\{|j_1, j_2; j, m\rangle\}$ de l'espace $h^{(j_1)} \otimes h^{(j_2)}$. La dimension des sous-espaces propres $\mathcal{H}^{(m)}$ se lit cette fois sur les parallèles à l'axe des ordonnées.

est de dimension 2 (vecteurs de base $|j_1, j_1; j_2, j_2 - 1\rangle$ et $|j_1, j_1 - 1; j_2, j_2\rangle$). Dans la base $\{|j_1, j_2; j, m\rangle\}$, la valeur propre déjà trouvée $j = j_1 + j_2$ permet une valeur de $m = j_1 + j_2 - 1$, donc un vecteur de base $|j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2 - 1\rangle$; il nous faut donc une *autre* valeur de j permettant le même $m = j_1 + j_2 - 1$. La seule possibilité est $j = j_1 + j_2 - 1$ (avec la multiplicité unité). En poursuivant ce raisonnement, qui ne fait qu'expliciter (7.10.26), on obtient :

$$n_j = \begin{cases} 0\,, & \text{pour } j_1 + j_2 < j, \\ 1\,, & \text{pour } |j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2, \\ 0\,, & \text{pour } j < |j_1 - j_2|, \end{cases} \tag{7.10.28}$$

comme l'illustre graphiquement la figure **7.17b**. En d'autres termes, la composition de deux moments angulaires $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$ fournit les moments angulaires totaux :

$$j = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, |j_1 - j_2| + 2, \ldots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2\,. \tag{7.10.29}$$

Cela veut dire que le produit tensoriel des espaces propres de J_1^2 et J_2^2, $h^{(j_1)} \otimes h^{(j_2)}$, apparaît comme somme directe d'espaces propres correspondant aux valeurs (7.10.29) du moment angulaire total J^2 :

$$h^{(j_1)} \otimes h^{(j_2)} = h^{(|j_1 - j_2|)} \oplus h^{(|j_1 - j_2| + 1)} \oplus \cdots \oplus h^{(j_1 + j_2)}\,. \tag{7.10.30}$$

On vérifie aisément que la dimension est la même de part et d'autre de l'égalité :

$$\begin{aligned} (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) &= \sum_{j=|j_2 - j_1|}^{j_1 + j_2} (2j + 1) \\ &= (j_1 + j_2 + 1)^2 - (j_1 - j_2)^2\,. \end{aligned} \tag{7.10.31}$$

On peut considérer le résultat (7.10.29) comme assez naturel. En effet, la somme de deux grandeurs physiques vectorielles classiques, $\mathbf{a} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$, est un vecteur de module a compris entre $(a_1 + a_2)$ et $|a_1 - a_2|$; on dit que (a, a_1, a_2) satisfont "l'inégalité triangulaire", puisqu'on peut alors former un triangle de côtés a, a_1, a_2. La composition de deux moments angulaires quantiques (7.10.29) combine cette inégalité triangulaire usuelle avec l'idée que, quantiquement, le module d'un moment angulaire ne prend que des valeurs discrètes.

Le résultat (7.10.29) peut encore se formuler en termes des représentations du groupe des rotations. De ce point de vue, on considère la représentation tensorielle $\mathcal{D}^{(j_1)} \otimes \mathcal{D}^{(j_2)}$ qui agit dans l'espace produit $h^{(j_1)} \otimes h^{(j_2)}$. Cette représentation n'est pas irréductible : chercher les valeurs propres j du moment angulaire total revient précisément à la décomposer en somme de représentations irréductibles $\mathcal{D}^{(j)}$. De fait, on a :

$$\mathcal{D}^{(j_1)} \otimes \mathcal{D}^{(j_2)} = \mathcal{D}^{(|j_1 - j_2|)} \oplus \mathcal{D}^{(|j_1 - j_2| + 1)} \oplus \cdots \oplus \mathcal{D}^{(j_1 + j_2)} \,. \tag{7.10.32}$$

Si la représentation produit est donnée, comme il est naturel, dans la base tensorielle $\{|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\}$, c'est le changement de base réalisé par les coefficients de Clebsch-Gordan qui la met explicitement sous la forme décomposée (7.10.32). L'exercice **7.64** détaille la composition d'un moment angulaire orbital avec un spin ½, cependant que l'exercice **7.65** esquisse le calcul des coefficients de Clebsch-Gordan.

D Moment angulaire d'un système composé

Un enseignement essentiel que nous tirons de la règle de composition (7.10.29) est le suivant : le moment angulaire total prend des valeurs entières si les moments angulaires composants sont entiers ou demi-entiers tous les deux ; il prend des valeurs demi-entières si l'un est entier et l'autre demi-entier. Ce résultat s'étend évidemment à l'addition d'un nombre quelconque de moments angulaires, en les comparant deux à deux, de proche en proche (exercice **7.66**). Un moment angulaire total est demi-entier si et seulement si figure dans la somme un nombre impair de moments angulaires demi-entiers. Comme nous l'avons déjà indiqué section 5, cette règle, qui permet de fixer le caractère entier ou demi-entier du spin d'un quanton composé, est essentielle, via la connexion spin-statistique, pour déterminer sa nature fermionique ou bosonique.

Plus précisément, la règle de composition (7.10.29) fixe les valeurs possibles du spin d'un quanton composé. Analysons ainsi le cas, fort commun, d'un système à deux quantons de spin 1/2. Son spin s'écrit :

$$\mathbf{S} = \mathbf{L} + \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \,, \tag{7.10.33}$$

où $\mathbf{L}$ est le moment angulaire orbital (relatif) des deux quantons et $\mathbf{S}_1$, $\mathbf{S}_2$ (avec $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$), leurs spins. L'addition des spins donne naissance à un moment angulaire

$$\mathbf{S}' = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \tag{7.10.34}$$

dont les valeurs propres possibles, d'après la section 10B, sont :

$$s' = \begin{cases} 0 \,, & \text{état singulet,} \\ 1 \,, & \text{états triplets.} \end{cases} \tag{7.10.35}$$

Puis, combinant $\mathbf{S}'$ avec le moment orbital $\mathbf{L}$,

$$\mathbf{S} = \mathbf{L} + \mathbf{S}' \,, \tag{7.10.36}$$

on peut obtenir, pour chaque valeur l du moment orbital,

$$s = \begin{cases} 0, 1 \,, & \text{si } l = 0, \\ l-1, l, l+1 \,, & \text{si } l \geq 1. \end{cases} \tag{7.10.37}$$

Ainsi par exemple, le deuton est composé d'un neutron et d'un proton, attirés par leur interaction nucléaire qui ne parvient à lier le système que si $l = 0$ (voir *Rudiments*, chapitre 6, section 4A et exercice **6.14**). Il en résulte que son spin total ne peut valoir que 0 ou 1 ; l'expérience montre que $s = 1$.

Une autre situation physique d'importance capitale est celle des réactions entre quantons dans lesquelles la conservation du moment angulaire joue un rôle majeur. Prenons le cas d'une émission de rayonnement électromagnétique — la désexcitation d'un atome, la radioactivité γ d'un noyau —, en supposant qu'un système X se transforme en X' avec émission d'*un* photon :

$$X \longrightarrow X' + \gamma \,. \tag{7.10.38}$$

Dans la plupart des cas d'intérêt, le moment angulaire relatif des deux quantons résultants, X' et γ, est nul. La conservation du moment angulaire total s'écrit alors

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}' + \mathbf{S} \,, \tag{7.10.39}$$

où $\mathbf{J}$ et $\mathbf{J}'$, sont les moments angulaires de X et X', et $\mathbf{S}$ le spin du photon γ. Puisque le photon est un quanton de spin 1, les règles de composition impliquent immédiatement que l'on ait les trois seules possibilités suivantes :

$$j = \begin{cases} 0, 1 \,, & \text{si } j' = 0, \\ j'-1, j', j'+1 \,, & \text{si } j' \geq 1, \end{cases} \tag{7.10.40}$$

soit encore

$$|j' - j| \leq 1 \,. \tag{7.10.41}$$

Autrement dit, l'émission d'un photon ne peut changer le moment angulaire d'un système que d'une unité au plus. C'est le résultat que nous avons utilisé dans la discussion des spectres de rotation moléculaire (section 7A).

E Distributions angulaires

La conservation du moment angulaire dans les réactions entre quantons exerce des contraintes puissantes sur la répartition directionnelle des quantons émergents. Traitons un cas relativement simple, la désintégration $X \to Y + Y'$, d'un quanton X de spin S en un quanton Y de spin s et un quanton Y' de spin s'. La radioactivité γ évoquée ci-dessus fournit un exemple d'un tel phénomène, ou encore la désintégration $N^* \to N + \pi$ d'un nucléon excité en un nucléon et un pion. Plaçons-nous dans le référentiel (inertiel) du quanton initial X ; les quantités de mouvement et les énergies des quantons finaux Y et Y' sont alors fixées sans ambiguïté par les lois de conservation correspondantes. Supposons la particule X polarisée, c'est-à-dire dans un état de spin bien défini, que nous

choisissons comme un état propre de la composante S_z sur un axe fixe $\hat{\mathbf{z}}$; l'état initial est ainsi noté $|S, M\rangle$. L'évolution du système, sous l'effet des interactions internes au quanton X, est décrite par l'opérateur d'évolution unitaire que nous noterons ici W, afin d'éviter toute confusion avec les opérateurs unitaires de rotation utilisés dans ce chapitre ; sa définition exacte est quelque peu problématique, puisque, à proprement parler, il s'agit de l'évolution entre les instants asymptotiques $t = -\infty$, auquel le quanton X est préparé dans l'état $|S, M\rangle$, et $t = +\infty$, où l'on étudie le résultat de cette évolution. Mais cette subtilité ne nous concerne pas ici, et nous nous contenterons de noter que l'opérateur d'évolution, engendré par le hamiltonien du système possède les propriétés de symétrie, en particulier, pour ce qui nous intéresse ici, la symétrie de rotation. L'état final est donc $W|S, M\rangle$. Mais nous observons expérimentalement un état composé des deux quantons Y et Y', émis dans une certaine direction, avec certaines valeurs de leurs spins. En d'autres termes, nous nous intéressons à un état final défini d'abord par la direction d'émission $\hat{\mathbf{p}}$ du quanton Y, spécifiée — par rapport à la direction de référence $\hat{\mathbf{z}}$ —, par ses angles polaires (θ, φ), la particule Y' étant alors émise dans la direction opposée ; on achève de définir cet état par les valeurs propres des composantes selon $\hat{\mathbf{z}}$ des spins des quantons B et B', soit m et m' respectivement, et on le note $|\hat{\mathbf{p}}; s, m; s', m'\rangle$.

L'amplitude de probabilité d'observer les deux quantons finaux dans cet état est alors donnée par l'amplitude de transition de l'état évolué $W|S, M\rangle$ vers l'état $|\hat{\mathbf{p}}; s, m; s', m'\rangle$, soit par l'élément de matrice

$$A_{M;m,m'}(\hat{\mathbf{p}}) = \langle \hat{\mathbf{p}}; s, m; s', m'|W|S, M\rangle \tag{7.10.42}$$

de l'opérateur d'évolution. L'invariance par rotation du hamiltonien responsable de la réaction garantit, on l'a dit, celle de l'opérateur d'évolution W. On peut exploiter cette invariance en travaillant sur l'état final $|\hat{\mathbf{p}}; s, m; s', m'\rangle$: sa dépendance par rapport aux coordonnées angulaires (θ, φ) de $\hat{\mathbf{p}}$ sera exprimée par une décomposition en harmoniques sphériques, qui fera apparaître les valeurs propres du moment angulaire orbital relatif des quantons Y et Y' (voir, pour la notion de moment angulaire orbital relatif, l'exercice **7.68**). La composition de ce moment orbital avec les spins des deux quantons fournira le moment angulaire total qui devra être identifié au spin du quanton initial. Mais cette procédure est lourde et met en jeu des coefficients de Clebsch-Gordan assez touffus. La raison de cette complexité est que les états de spin des quantons finaux sont définis par rapport à un axe extérieur arbitraire $\hat{\mathbf{z}}$, différent de la direction finale $\hat{\mathbf{p}}$. Il est en fait bien préférable de recourir à une autre description de ces états de spin, en faisant appel à la notion d'hélicité introduite ci-dessus (section 9D), suivant une méthode due à Jacob et Wick.

Considérons donc des états finaux du type $|\hat{\mathbf{p}}; s, \mu; s', \mu'\rangle$ où μ et μ' désignent maintenant des valeurs propres des hélicités des quantons Y et Y' respectivement, c'est-à-dire des composantes de leurs spins dans la direction finale $\hat{\mathbf{p}}$. (Plus exactement, si μ est bien l'hélicité de Y, celle de Y', qui se propage dans la direction $-\hat{\mathbf{p}}$, est $-\mu'$; cette précision n'altère en rien le raisonnement qui suit.) L'axe $\hat{\mathbf{p}}$ se déduit de l'axe de référence $\hat{\mathbf{z}}$ par la rotation ayant pour angles d'Euler $(\varphi, \theta, 0)$, soit $\mathsf{R}(\varphi, \theta, 0)$. Puisque l'hélicité est invariante par rotation, l'état $|\hat{\mathbf{p}}; s, \mu; s', \mu'\rangle$ est obtenu en faisant agir l'opérateur unitaire $U(\varphi, \theta, 0)$ représentant cette rotation $\mathsf{R}(\varphi, \theta, 0)$ sur l'état $|\hat{\mathbf{z}}; s, \mu; s', \mu'\rangle$ correspondant à la

direction de référence $\hat{\mathbf{z}}$ pour les *mêmes* valeurs de l'hélicité :

$$U(\varphi,\theta,0)|\hat{\mathbf{z}};s,\mu;s',\mu'\rangle = |\hat{\mathbf{p}};s,\mu;s',\mu'\rangle\,. \tag{7.10.43}$$

C'est ici que se révèle tout l'intérêt du recours aux états propres de l'hélicité : si l'on avait utilisé les états propres standards des composantes du spin sur $\hat{\mathbf{z}}$, l'expression correspondant à (7.10.43) aurait fait intervenir dans le membre de droite les matrices $\mathsf{D}^{(s)}$ et $\mathsf{D}^{(s')}$ représentant l'action de la rotation sur ces états de spin, d'où une expression bien plus compliquée, qui exigerait, pour être simplifiée, le recours à l'arsenal des coefficients de Clebsch-Gordan. Dans le formalisme des états d'hélicité, les amplitudes de transition s'écrivent, d'après (7.10.43) :

$$\begin{aligned} A_{M;\mu,\mu'}(\hat{\mathbf{p}}) &= \langle\hat{\mathbf{p}};s,\mu;s',\mu'|W|S,M\rangle \\ &= \langle\hat{\mathbf{z}};s,\mu;s',\mu'|U^\dagger(\varphi,\theta,0)\,W|S,M\rangle\,. \end{aligned} \tag{7.10.44}$$

L'invariance par rotation de l'opérateur d'évolution permet de le faire commuter avec l'opérateur unitaire de rotation dont l'action sur l'état initial est alors immédiate d'après (7.4.40) :

$$\begin{aligned} A_{M;\mu,\mu'}(\hat{\mathbf{p}}) &= \langle\hat{\mathbf{z}};s,\mu;s',\mu'|W\,U^\dagger(\varphi,\theta,0)|S,M\rangle \\ &= \sum_{M'} \overline{\left[\mathsf{D}^{(S)}(\varphi,\theta,0)\right]_{MM'}}\,\langle\hat{\mathbf{z}};s,\mu;s',\mu'|W|S,M'\rangle\,. \end{aligned} \tag{7.10.45}$$

La dépendance angulaire est complètement donnée par les éléments de matrice connus de la représentation du groupe des rotations pour le spin S.

Mais cette expression (7.10.45) se simplifie encore. En effet, la conservation du moment angulaire total $\mathbf{J}$ dans la réaction $X \to Y + Y'$ s'écrit :

$${}^X\mathbf{S} = \mathbf{J} = \mathbf{L} + {}^Y\mathbf{S} + {}^{Y'}\mathbf{S}\,, \tag{7.10.46}$$

où $\mathbf{L}$ est le moment orbital relatif de Y et Y'. On peut alors écrire :

$$J_z|S,M\rangle = {}^XS_z|S,M\rangle = M|S,M\rangle \tag{7.10.47}$$

et

$$J_z|\hat{\mathbf{z}};s,\mu;s',\mu'\rangle = \big(L_z + {}^YS_z + {}^{Y'}S_z\big)|\hat{\mathbf{z}};s,\mu;s',\mu'\rangle\,. \tag{7.10.48}$$

Or l'état $|\hat{\mathbf{z}};s,\mu;s',\mu'\rangle$ est, ne l'oublions pas, un état propre de la direction de la quantité de mouvement $\hat{\mathbf{P}}$, de valeur propre $\hat{\mathbf{z}}$. Il s'ensuit que

$$L_z|\hat{\mathbf{z}};s,\mu;s',\mu'\rangle = \mathbf{L}\cdot\hat{\mathbf{P}}|\hat{\mathbf{z}};s,\mu;s',\mu'\rangle = 0\,, \tag{7.10.49}$$

puisque la composante du moment angulaire orbital dans la direction de la quantité de mouvement est identiquement nulle, $\mathbf{L}\cdot\hat{\mathbf{P}} = 0$. On a donc simplement

$$J_z|\hat{\mathbf{z}};s,\mu;s',\mu'\rangle = (\mu+\mu')|\hat{\mathbf{z}};s,\mu;s',\mu'\rangle\,. \tag{7.10.50}$$

Comme l'opérateur J_z commute avec l'opérateur d'évolution W, il résulte de la comparaison entre (7.10.47) et (7.10.50) que dans la somme du dernier membre de (7.10.45), seul est non-nul le terme tel que $M' = \mu + \mu'$, soit :

$$A_{M;\mu,\mu'}(\hat{\mathbf{p}}) = \overline{\left[\mathsf{D}^{(S)}(\varphi,\theta,0)\right]_{M,\mu+\mu'}}\,\langle\hat{\mathbf{z}};s,\mu;s',\mu'|W|S,\mu+\mu'\rangle\,. \tag{7.10.51}$$

En définitive, utilisant l'expression (7.4.41), les amplitudes de transition de la réaction $X \to Y+Y'$ calculées pour les états d'hélicité (souvent appelées "amplitudes d'hélicité") montrent une très simple et explicite dépendance angulaire :

$$A_{M;\mu,\mu'}(\hat{\mathbf{p}}) = e^{-i(\mu+\mu')\varphi}\, \mathsf{d}^{(S)}_{M,\mu+\mu'}(\theta)\, A_{M;\mu,\mu'}(\hat{\mathbf{z}}) \tag{7.10.52}$$

(voir exercice **7.69**). La formule (7.10.52) sert de base à l'analyse du cas plus général où la particule initiale X n'est pas polarisée, et où son état initial de spin doit être représenté par un opérateur densité.

La méthode de Jacob et Wick, très puissante, s'applique à l'étude des distributions angulaires pour des réactions plus complexes, à commencer par des réactions de collision du type $X + X' \to Y + Y'$.

F Le théorème de Wigner-Eckart

La composition des moments angulaires, et plus particulièrement les coefficients de Clebsch-Gordan, trouvent une application de grand intérêt dans le calcul des éléments de matrice des opérateurs tensoriels irréductibles (introduits à la section 4D) entre des vecteurs propres du moment angulaire. Soit $T^{(k)}_q$ un opérateur tensoriel irréductible de rang k et $\{|\alpha_1; j_1, m_1\rangle\}$ une base d'états propres de J^2 et J_z (α dénotant les autres spécifications nécessaires d'une telle base). Considérons les vecteurs du type $T^{(k)}_q\,|\alpha_1; j_1, m_1\rangle$. Ils se transforment par rotation suivant :

$$\begin{aligned} U(\mathsf{R})\, T^{(k)}_q |\alpha_1; j_1, m_1\rangle &= U(\mathsf{R})\, T^{(k)}_q\, U^{-1}(\mathsf{R})\, U(\mathsf{R})\, |\alpha_1; j_1, m_1\rangle \\ &= \sum_{q'} \mathsf{D}^{(k)}_{q'q}(\mathsf{R})\, T^{(k)}_{q'} \sum_{m'_1} \mathsf{D}^{(j_1)}_{m'_1 m_1}(\mathsf{R})\, |\alpha_1; j_1, m'_1\rangle\ , \end{aligned} \tag{7.10.53}$$

d'après (7.4.40) et (7.4.56). Autrement dit, les $(2k+1)(2j_1+1)$ vecteurs $T^{(k)}_q\,|\alpha_1; j_1, m_1\rangle$ (pour k et j_1 fixés) se transforment exactement comme les vecteurs d'une base tensorielle $\{|k, q; j_1, m_1\rangle\}$ d'un espace $h^{(k)} \otimes h^{(j_1)}$. On peut donc, au moyen des coefficients de Clebsch-Gordan appropriés, écrire :

$$T^{(k)}_q\,|\alpha_1; j_1, m_1\rangle = \sum_{j,m} \langle k, j_1; j, m | k, q; j_1, m_1\rangle |\alpha_1; k, j_1; j, m\rangle\ , \tag{7.10.54}$$

où les vecteurs $|\alpha_1; k, j_1; j, m\rangle$ se transforment selon une représentation $\mathcal{D}^{(j)}$.

Considérons alors l'élément de matrice $\langle \alpha_2; j_2, m_2|\, J^2 T^{(k)}_q\,|\alpha_1; j_1, m_1\rangle$. L'hermiticité de J^2 permet de le faire agir aussi bien vers la gauche — ce qui fournit un simple facteur $j_2(j_2+1)$ — que vers la droite — ce qui fournit un facteur $j(j+1)$ dans la somme (7.10.54). Ces deux résultats ne sont conciliables que si cette somme se réduit au seul terme $j = j_2$. Le même raisonnement transposé à l'opérateur J_z permet bien entendu de réduire la somme sur m au terme $m = m_2$. Ainsi donc :

$$\begin{aligned} &\langle \alpha_2; j_2, m_2|\, T^{(k)}_q\,|\alpha_1; j_1, m_1\rangle \\ &\qquad = \langle k, j_1; j_2, m_2 | k, q; j_1, m_1\rangle \langle \alpha_2; j_2, m_2 | \alpha_1; k, j_1; j_2, m_2\rangle\ . \end{aligned} \tag{7.10.55}$$

Mieux encore, le facteur $\langle \alpha_2; j_2, m_2 | \alpha_1; k, j_1; j_2, m_2\rangle$ ne dépend pas en fait de m_2.

En effet :

$$\begin{aligned}\langle\alpha_2; j_2, m_2+1|\alpha_1; k, j_1; j_2, m_2+1\rangle & \\ &= \frac{\langle\alpha_2; j_2, m_2|\, J_+^\dagger\, J_+\, |\alpha_1; k, j_1; j_2, m_2\rangle}{j_2(j_2+1)-m_2(m_2+1)} \\ &= \frac{\langle\alpha_2; j_2, m_2|\, J^2-J_z^2-J_z\, |\alpha_1; k, j_1; j_2, m_2\rangle}{j_2(j_2+1)-m_2(m_2+1)} \\ &= \langle\alpha_2; j_2, m_2|\alpha_1; k, j_1; j_2, m_2\rangle\,, \end{aligned} \tag{7.10.56}$$

d'après les propriétés standard de l'opérateur J_+, (7.4.3), (7.4.11) et (7.4.33). Ce facteur ne dépend donc que de α_2, j_2, α_1, k et j_1. On le note :

$$\langle\alpha_2; j_2, m_2|\alpha_1; k, j_1; j_2, m_2\rangle = \langle\alpha_2, j_2\|\, T^{(k)}\,\|\alpha_1, j_1\rangle\,, \tag{7.10.57}$$

et on l'appelle "élément de matrice réduit" de l'opérateur $T^{(k)}$. Avec cette notation, on a le résultat

$$\langle\alpha_2; j_2, m_2|\, T_q^{(k)}\, |\alpha_1; j_1, m_1\rangle = \langle k, j_1; j_2, m_2|k, q; j_1, m_1\rangle\langle\alpha_2, j_2\|\, T^{(k)}\,\|\alpha_1, j_1\rangle \tag{7.10.58}$$

qui constitue le "théorème de Wigner-Eckart". Son importance vient de ce qu'il fixe complètement la dépendance des éléments de matrice des opérateurs tensoriels irréductibles par rapport aux valeurs propres azimutales m_2, q et m_1. Mieux encore, il assure, sans calcul, de la nullité de ces éléments de matrice dès lors que la condition $|j_1-j_2| \le k \le j_1+j_2$ n'est pas satisfaite. À titre d'exemple, un cas d'intérêt pratique considérable est celui des opérateurs vectoriels. Soit $\mathbf{A}$ un tel opérateur. Le théorème de Wigner-Eckart (7.10.58) assure que les éléments de matrice de ses composantes sphériques, soit $\langle\alpha_2; j_2, m_2|\, A_m\, |\alpha_1; j_1, m_1\rangle$, sont proportionnels aux coefficients de Clebsch-Gordan $\langle 1, j_1; j_2, m_2|1, m; j_1, m_1\rangle$ et s'annulent donc comme eux si ne sont pas respectées les règles de sélection permettant la composition des états de moments angulaires $|1, m\rangle$ et $|j_1, m_1\rangle$ pour donner un état $|j_2, m_2\rangle$. Soit encore :

$$\langle\alpha_2; j_2, m_2|\, A_m\, |\alpha_1; j_1, m_1\rangle = 0 \quad \text{si} \begin{cases} m_2 \neq m+m_1\,, \\ \text{ou} \\ |j_2-j_1|>1\,. \end{cases} \tag{7.10.59}$$

On peut se familiariser avec ce cas particulier du théorème de Wigner-Eckart en l'établissant d'une façon directe (exercice **7.70**).

Le théorème de Wigner-Eckart (7.10.58) nous montre que, physiquement, il ne peut exister d'opérateur tensoriel irréductible de rang k demi-entier. On ne saurait en effet se soustraire à la règle de supersélection sur l'intégrité, ou la demi-intégrité, du moment angulaire de tout système physique, voir section 5. (Mais cette règle de super-sélection ne concerne que l'espace des états d'un système de quantons en nombre constant.) Il s'ensuit que l'on ne peut avoir affaire qu'à des éléments de matrice du type $\langle\alpha_2; j_2, m_2|\, T_q^{(k)}\, |\alpha_1; j_1, m_1\rangle$ dans lesquels j_1 et j_2 seront tous deux entiers, ou (exclusivement) demi-entiers. Or cet élément de matrice, proportionnel au coefficient de Clebsch-Gordan $\langle k, j_1; j_2, m_2|k, q; j_1, m_1\rangle$, sera nul si les valeurs de k, j_1 et j_2 ne satisfont pas les règles de composition (7.10.29) des moments angulaires, soit

$$k = |j_1-j_2|, |j_1-j_2|+1, |j_1-j_2|+2, \ldots, j_1+j_2\,. \tag{7.10.60}$$

Dans un cas comme dans l'autre, k est ainsi restreint à des valeurs entières.

Exercices

7.1 Établir la forme explicite des matrices de rotation $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{x}}}(\alpha)$ et $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{y}}}(\alpha)$ représentant une rotation de α autour des axes $\hat{\mathbf{x}}$ et $\hat{\mathbf{y}}$ respectivement.

7.2 À partir de l'expression vectorielle (7.1.10) écrire explicitement la matrice de la rotation générale $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$ en terme de α et des composantes (n_x, n_y, n_z) de $\hat{\mathbf{n}}$. En déduire, inversement, que pour une matrice de rotation quelconque R, on peut exprimer l'angle de rotation par

$$\cos\alpha = \tfrac{1}{2}\,(\operatorname{Tr}\mathsf{R} - 1)\,,$$

et les composantes de l'axe par (moyennant la convention d'Einstein) :

$$2\sin\alpha\, n_k = \varepsilon_{klm}\mathsf{R}_{lm}\ .$$

7.3 Soit une rotation $\mathsf{R}(\varphi,\theta,\chi)$ définie par ses angles d'Euler.

a. Expliciter sa représentation matricielle $\mathsf{R}(\varphi,\theta,\chi)$ en coordonnées cartésiennes.

b. Exprimer en termes des angles d'Euler l'angle α de la rotation (il est commode à cette fin d'utiliser la relation (7.1.23)), et vérifier le résultat obtenu sur quelques cas particuliers (par exemple le cas où $\chi = -\varphi$ et le cas $\theta = 0$).

7.4 On s'intéresse à l'ensemble des rotations $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$ qui amènent un axe de référence, mettons l'axe $\hat{\mathbf{z}}$ d'un trièdre orthonormé $(\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}},\hat{\mathbf{z}})$, sur un axe $\hat{\mathbf{z}}'$.

a. Démontrer que toutes ces rotations forment un ensemble à *un* paramètre caractérisé par le fait que l'axe $\hat{\mathbf{n}}$ appartient au plan bissecteur de l'axe $\hat{\mathbf{z}}$ et de l'axe $\hat{\mathbf{z}}'$. Quel est le domaine des valeurs possibles de l'angle α de la rotation ? Exprimer cet angle en fonction de l'angle γ entre l'axe $\hat{\mathbf{n}}$ de la rotation et l'axe bissecteur $\hat{\mathbf{n}}_0$ des axes $\hat{\mathbf{z}}$ et $\hat{\mathbf{z}}'$.

b. Repérant l'axe $\hat{\mathbf{z}}'$ dans le trièdre $(\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}},\hat{\mathbf{z}})$ par ses angles polaires (θ,φ), montrer que l'ensemble considéré est celui des rotations $\mathsf{R}(\varphi,\theta,\chi)$ définies par leurs angles d'Euler, où l'angle χ est quelconque.

7.5 Considérons les rotations dans un plan, $(\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}})$ par exemple, et supposons qu'on les caractérise, plutôt que par l'angle α, par le paramètre $t = \tan\alpha$. Que devient la loi de composition du groupe ? Autrement dit, quelle est la fonction f telle que $\mathsf{R}(t)\,\mathsf{R}(t') = \mathsf{R}\big(f(t,t')\big)$?

7.6 Écrire explicitement la matrice correspondant à la rotation combinée

$$\mathsf{R} := \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{y}}}^{-1}\big(\tfrac{\pi}{2}\big)\ \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{x}}}^{-1}\big(\tfrac{\pi}{2}\big)\ \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{y}}}\big(\tfrac{\pi}{2}\big)\ \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{x}}}\big(\tfrac{\pi}{2}\big)\ .$$

Déterminer l'angle et l'axe de cette rotation (voir exercice **7.2**). Expliquer la symétrie du résultat obtenu (que deviennent les vecteurs de base $\hat{\mathbf{x}}$ et $\hat{\mathbf{y}}$ sous l'action de la rotation ?).

7.7 Soient R et S deux rotations. Montrer que $\mathsf{R}' = \mathsf{S}\,\mathsf{R}\,\mathsf{S}^{-1}$ est une rotation de même angle que R et d'axe $\hat{\mathbf{n}}' = \mathsf{S}\,\hat{\mathbf{n}}$, où $\hat{\mathbf{n}}$ est l'axe de R. (On dit que R' et R sont conjuguées par S.)

7.8 Expliciter la constante de Planck dans les relations de commutation des composantes du moment angulaire (7.2.19).

7.9 Obtenir la relation de commutation suivante entre deux composantes quelconques du moment angulaire

$$[J_n, J_{n'}] = i\,\mathbf{J}\cdot(\hat{\mathbf{n}}\wedge\hat{\mathbf{n}}')\,,$$

a. à partir des relations de commutation des composantes cartésiennes (7.2.19) ;

b. directement, en calculant l'effet de la rotation infinitésimale

$$\mathsf{R}^{-1}_{\hat{\mathbf{n}}'}(\alpha')\,\mathsf{R}^{-1}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}'}(\alpha')\,\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}'}(\alpha) \qquad (\text{pour } \alpha,\alpha' \ll 1),$$

sur un vecteur $\mathbf{r}$, à partir de l'expression (7.1.10) développée au deuxième ordre.

7.10 À partir des relations de commutation (7.2.19), établir que le module du moment angulaire commute avec toutes ses composantes (7.2.23).

7.11 Montrer que le caractère scalaire d'une grandeur S est assuré par la connaissance des relations de commutation de S avec deux composantes cartésiennes de $\mathbf{J}$. (Autrement dit : déduire par exemple la troisième équation (7.3.9) des deux premières.) Établir le même résultat pour une grandeur vectorielle $\mathbf{A}$. (Autrement dit : déduire par exemple (7.3.18) de (7.3.19) et (7.3.20).)

7.12 Obtenir la relation de transformation par rotation d'une grandeur quantique vectorielle (7.3.14) à partir de l'exigence que sa valeur moyenne se transforme comme un vecteur classique.

7.13 Soient deux opérateurs vectoriels $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$.

a. Montrer que leur produit scalaire $\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}$, défini par

$$\mathbf{A}\cdot\mathbf{B} := A_x\,B_x + A_y\,B_y + A_z\,B_z\,,$$

est un opérateur scalaire.

b. Montrer que leur produit vectoriel $\mathbf{A}\wedge\mathbf{B}$, défini par

$$(\mathbf{A}\wedge\mathbf{B})_x := A_y\,B_z - A_z\,B_y \quad (\text{et permutations circulaires}),$$

est un opérateur vectoriel.

7.14 Montrer, à partir des inégalités de Heisenberg angulaires, que dans un état propre de l'une des composantes du moment angulaire (mettons J_x), les valeurs moyennes des deux autres composantes sont nulles.

7.15 Soit un état propre commun à deux composantes du moment angulaire, mettons J_x et J_y.

a. Montrer qu'il est également état propre de la troisième composante J_z et du module J^2.

b. Montrer que les valeurs propres correspondantes de J_x, J_y, J_z et J^2 sont nulles, et qu'il s'agit donc d'un état de moment angulaire nul, à symétrie sphérique.

7.16 Un vecteur classique $\mathbf{a}$ peut être repéré par son module a et ses angles zénithal θ et azimutal φ, de sorte que ses composantes s'écrivent $a_x = a\sin\theta\cos\varphi$, $a_y = a\sin\theta\sin\varphi$ et $a_z = a\cos\theta$. Pour le moment angulaire quantique $\mathbf{J}$, la diagonalisation simultanée de J^2 et J_z revient à celle de la direction zénithale $\cos\Theta := J_z/J$. On peut aussi s'intéresser à une direction azimutale convenablement définie, par analogie avec l'expression classique $a_\pm = a_x \pm i a_y = a\sin\theta\,e^{\pm i\varphi}$. C'est l'objectif de ce problème (voir J.-M. Lévy-Leblond, "Azimutal Quantization of Angular Momentum", *Rev. Mex. Fis.* **22** (1973), 15).

a. On considère l'opérateur J_+ et sa décomposition polaire (voir exercice **1.9**), soit

$$J_+ = J_{\rm T}\Upsilon\,,$$

où $J_{\rm T}$ (composante "transverse" de $\mathbf{J}$) est hermitique et Υ unitaire : c'est cet opérateur, qui joue le rôle du $e^{i\varphi}$ classique, auquel nous nous intéressons. Exprimer J_- à partir de $J_{\rm T}$ et en déduire que

$$J_{\rm T}^2 = J^2 - J_0^2 + J_0\,.$$

b. On aurait pu adopter une autre définition :

$$J_+ = \Upsilon' J'_{\rm T}\,.$$

Montrer que

$$J'^{\,2}_{\rm T} = J^2 - J_0^2 - J_0\,.$$

En déduire que $J'_{\rm T}$ et $J_{\rm T}$ ont même spectre, que $\Upsilon' = \Upsilon$, et que

$$J'_{\rm T} = \Upsilon^{-1} J_{\rm T}\Upsilon\,.$$

C'est donc le même opérateur azimutal Υ que fournit cette définition.

c. Dans la base $\{|j,m\rangle\}$ des vecteurs propres de J^2 et J_0, exprimer les éléments de matrices de $J_{\rm T}$ (on les choisira positifs). En déduire les éléments de matrice de Υ. On montrera que $\langle j', m'|\,\Upsilon\,|j,m\rangle$ est nul sauf si
i) $j = j'$, $m' = m+1$: ces éléments sont fixés par le calcul ;
ii) $j = j'$, $m' = -j$, $m = j$: montrer que cet élément est contraint par l'unitarité de Υ à être de la forme

$$\langle j,-j|\,\Upsilon\,|j,j\rangle = e^{i\gamma_j}\,.$$

d. Pour une valeur donnée de j, on s'intéresse à la matrice représentative de Υ. Montrer qu'elle obéit à la relation

$$\Upsilon^{2j+1} = e^{i\gamma_j}\mathrm{I}\,.$$

En déduire que ses valeurs propres sont de la forme $e^{i\alpha_\kappa}$ où les angles

$$\alpha_\kappa = \kappa\,\frac{2\pi}{2j+1} + \frac{\gamma_j}{2j+1}\,, \qquad \kappa = 0,1,2,\ldots,2j-1,2j,$$

définissent les "directions propres" de la composante azimuthale de $\mathbf{J}$. En discuter l'interprétation physique.

e. Montrer que les vecteurs propres de Υ sont :

$$|j,\kappa\rangle = \frac{1}{\sqrt{2j+1}}\sum_{m=-j}^{+j} e^{im\alpha_\kappa}|j,m\rangle\,.$$

Inversement, exprimer les vecteurs propres $\{|j,m\rangle\}$ de J_z dans la base $\{|j,\kappa\rangle\}$ des vecteurs propres de Υ.

f. Calculer les éléments de matrice de l'opérateur unitaire $U_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha)$ dans la nouvelle base, soit $\langle j,\kappa|\,U_{\hat{\mathbf{z}}}(\alpha)\,|j,\lambda\rangle$. Discuter le cas où $\alpha = \big(2\pi/(2j+1)\big)\,\mu$, μ entier. Calculer les éléments de matrice $\langle j,\kappa|\,J_z\,|j,\lambda\rangle$ du générateur J_z dans la nouvelle base.

7.17 On se place dans le sous-espace $h^{(1)}$ des vecteurs propres de J^2 pour $j=1$. On en connaît déjà une base, dite "sphérique", constituée par les états propres de J_z, soit $\mathcal{B}_{\rm s} = \big\{|1,1\rangle, |1,0\rangle, |1,-1\rangle\big\}$. On se propose de vérifier, en la construisant, qu'il existe bien une base "cartésienne" orthonormée, $\mathcal{B}_{\rm c} = \big\{|{\rm c}_x\rangle, |{\rm c}_y\rangle, |{\rm c}_z\rangle\big\}$, telle que les éléments de matrice de la représentation $U\big(\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)\big) = \exp(iJ_n\alpha)$ de toute rotation dans $h^{(1)}$ soit précisément égaux aux coefficients de la matrice de la rotation elle-même, autrement dit : $\langle {\rm c}_a|\exp(iJ_n\alpha)|{\rm c}_b\rangle = [\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)]_{ab}$. Pour cela, il suffit évidemment que cette condition soit vérifiée pour des rotations indépendantes, autour de chacun des trois axes $(\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}},\hat{\mathbf{z}})$ par exemple.

a. Partant de la forme explicite de la rotation $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{x}}}(\alpha)$, revoir l'exercice **7.1**, exprimer le résultat de l'action de l'opérateur $\exp(iJ_x\alpha)$ sur chacun des états de la base $\mathcal{B}_\mathrm{c}$.

b. Montrer que les états $|\mathrm{c}_x\rangle$, $|\mathrm{c}_y\rangle+i|\mathrm{c}_z\rangle$ et $|\mathrm{c}_y\rangle-i|\mathrm{c}_z\rangle$ sont états propres de $\exp(iJ_x\alpha)$. En déduire le résultat de l'action de J_x sur chacun de ces états.

c. Procéder de même pour évaluer l'action de l'opérateur J_y sur les états $|\mathrm{c}_y\rangle$, $|\mathrm{c}_x\rangle + i|\mathrm{c}_z\rangle$, $|\mathrm{c}_x\rangle - i|\mathrm{c}_z\rangle$, puis l'action de l'opérateur J_z sur les états $|\mathrm{c}_z\rangle$, $|\mathrm{c}_x\rangle + i|\mathrm{c}_y\rangle$ et $|\mathrm{c}_x\rangle - i|\mathrm{c}_y\rangle$.

d. En déduire le résultat de l'action de chacun des opérateurs J_x et J_y sur chacun des états de la base $\mathcal{B}_\mathrm{c}$, puis le résultat de l'action de chacun des opérateurs J_+ et J_- sur chacun des états de base.

e. Montrer que, grâce aux résultats de **c**, on peut poser :

$$\begin{cases} |1,+1\rangle = \varepsilon\big(|\mathrm{c}_x\rangle + i|\mathrm{c}_y\rangle\big)\,, \\ |1,\ \ 0\rangle = |\mathrm{c}_z\rangle\,, \\ |1,-1\rangle = \eta\big(|\mathrm{c}_x\rangle - i|\mathrm{c}_y\rangle\big)\,. \end{cases}$$

f. Les états de $\mathcal{B}_\mathrm{s}$ devant satisfaire les relations (7.4.34), en déduire, au moyen des résultats de **d**, que l'on a $\eta = -\varepsilon = 1/\sqrt{2}$. En déduire enfin les expressions des états de la base cartésienne :

$$\begin{cases} |\mathrm{c}_x\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}\big(|1,1\rangle - |1,-1\rangle\big)\,, \\ |\mathrm{c}_y\rangle = \ \ \frac{i}{\sqrt{2}}\big(|1,1\rangle + |1,-1\rangle\big)\,, \\ |\mathrm{c}_z\rangle = |1,0\rangle\,. \end{cases}$$

7.18 À l'aide des vecteurs de base cartésienne construits dans l'exercice **7.17**, montrer que les composantes sphériques d'un opérateur vectoriel, définies en (7.4.55), ont pour expressions, en termes de ses composantes cartésiennes :

$$\begin{cases} A_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(A_x + iA_y)\,, \\ A_0 = A_z\,, \\ A_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(A_x - iA_y)\,. \end{cases}$$

7.19 Rappelons que l'ensemble des trois matrices de Pauli et de la matrice identité forme une base pour l'espace vectoriel des matrices 2×2 agissant dans $h^{(1/2)}$ (voir exercice **1.24**). Voyons comment généraliser cette propriété au cas des matrices 3×3 agissant dans $h^{(1)}$. On considère les générateurs J_n dans le cas $j=1$, et on étudie leurs matrices représentatives dans la base $\mathcal{B}_\mathrm{s} = \big\{|1,1\rangle, |1,0\rangle, |1,-1\rangle\big\}$.

a. Écrire les matrices représentatives de J_x, J_y, J_z, de J_x^2, J_y^2, J_z^2, et des opérateurs

$$\begin{cases} K_x \coloneqq J_yJ_z + J_zJ_y\,, \\ K_y \coloneqq J_zJ_x + J_xJ_z\,, \\ K_z \coloneqq J_xJ_y + J_yJ_x\,. \end{cases}$$

b. Montrer que ces neuf matrices forment une base pour l'espace vectoriel des matrices dans l'espace $h^{(1)}$. Exprimer en particulier dans cette base les opérateurs de degré 3 en $\mathbf{J}$ — du type J_x^3, $(J_x^2J_y + J_yJ_x^2)$, et $(J_xJ_yJ_z + \text{perm. circ.})$.

7.20 On considère le générateur $\mathbf{J}$ du groupe des rotations.

a. Démontrer (de la façon la plus économique possible) l'identité suivante :

$$[J_x^2, J_y^2] = (J_z - I)\,J_+^2 - (J_z + I)\,J_-^2\,.$$

b. On considère dorénavant le cas $j = 1$, c'est-à-dire que l'on se restreint au sous-espace $h^{(1)}$. Montrer, en étudiant l'action du membre de droite de l'identité établie dans la question précédente sur les vecteurs de la base $\mathcal{B}_\mathrm{s} = \big\{|1,1\rangle, |1,0\rangle, |1,-1\rangle\big\}$, que, dans ce sous-espace $h^{(1)}$, on a : $\big[J_x^2, J_y^2\big] = 0$, et de même $\big[J_y^2, J_z^2\big] = \big[J_z^2, J_x^2\big] = 0$.

c. Montrer que la base propre de $h^{(1)}$ commune aux opérateurs (J_x^2, J_y^2, J_z^2) n'est autre que la base cartésienne $\mathcal{B}_\mathrm{c}$ définie précédemment (exercice **7.17**).

d. Montrer que les opérateurs

$$\begin{cases} \Pi_x \coloneqq I - J_x^2 \,, \\ \Pi_y \coloneqq I - J_y^2 \,, \\ \Pi_z \coloneqq I - J_z^2 \,, \end{cases}$$

sont les projecteurs orthogonaux associés à la base $\mathcal{B}_\mathrm{c}$.

7.21 On considère un opérateur tensoriel T de rang 2 sur l'espace euclidien construit à partir de deux opérateurs vectoriels $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$. On suppose que les composantes de $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$ commutent deux à deux. Ses 9 composantes cartésiennes indépendantes sont donc

$$T_{kl} = A_k \, B_l \,.$$

a. Montrer qu'on peut séparer T en un tenseur symétrique $T^{(+)}$ et un tenseur antisymétrique $T^{(-)}$:

$$T_{kl} = T_{kl}^{(+)} + T_{kl}^{(-)} \,, \qquad \begin{cases} T_{kl}^{(+)} = T_{lk}^{(+)} \,, \\ T_{kl}^{(-)} = -T_{lk}^{(-)} \,. \end{cases}$$

b. Montrer que le tenseur antisymétrique $T^{(-)}$ a trois composantes indépendantes et s'identifie à l'opérateur tensoriel irréductible de rang 1 (autrement dit vectoriel) $T^{(1)} = \mathbf{A} \wedge \mathbf{B}$.

c. Montrer que le tenseur symétrique $T^{(+)}$ se sépare en une partie scalaire irréductible $T^{(0)}$, identique à $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$, et un tenseur irréductible $T^{(2)}$ (à 5 composantes).

7.22 Montrer que dans la définition du moment angulaire orbital (7.6.2), l'ordre des composantes respectives de $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ est indifférent et que l'on peut écrire aussi bien

$$\mathbf{L} = -\mathbf{P} \wedge \mathbf{R}$$

(soit, par exemple $L_x = P_z Y - P_y Z$, etc.).

7.23 Cet exercice a pour objet de vérifier explicitement la relation (7.6.19).

a. Considérant un état propre des composantes de l'opérateur position, représenté par $|x, y, z\rangle$, montrer que, en vertu de (7.3.14) appliquée aux composantes de l'opérateur position lui-même, on a :

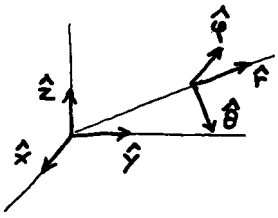
$$\mathbf{R}\, U(\mathsf{R})|x, y, z\rangle = U(\mathsf{R})\, \mathbf{r}'|x, y, z\rangle$$

où, selon la notation adoptée dès (7.3.11), $\mathbf{R}$ désigne le vecteur colonne des opérateurs (X, Y, Z), et $\mathbf{r}' = \mathsf{R}\mathbf{r}$ le vecteur colonne des valeurs propres (x', y', z') qui se déduit de la multiplication de la matrice R par le vecteur colonne des valeurs propres (x, y, z).

b. En déduire que $|x', y', z'\rangle = U(\mathsf{R})|x, y, z\rangle$.

c. Enfin, pour l'état représenté par $|\psi\rangle$ dans le premier référentiel et par $|\psi'\rangle = U(\mathsf{R})|\psi\rangle$ dans le référentiel tourné, en déduire que l'on a, pour les fonctions d'onde correspondantes : $\psi'(x', y', z') = \psi(x, y, z)$.

7.24 Soit $\mathcal{N} \coloneqq (\hat{\mathbf{r}}, \hat{\boldsymbol{\theta}}, \hat{\boldsymbol{\varphi}})$ le repère orthonormé local au point M de coordonnées sphériques (r, θ, φ) (figure ci-contre).



a. Écrire les composantes de $(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\boldsymbol{\theta}}, \hat{\boldsymbol{\varphi}})$ en fonction de (r, θ, φ) dans la base cartésienne $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$.

b. Montrer qu'en réalisation "**r**" les composantes de $\mathbf{P}$ dans ce repère s'écrivent :

$$\begin{cases} -\,i\,\dfrac{\partial}{\partial r}\,, \\ -\,\dfrac{i}{r}\,\dfrac{\partial}{\partial \theta}\,, \\ -\,\dfrac{i}{r\sin\theta}\,\dfrac{\partial}{\partial \varphi}\,. \end{cases}$$

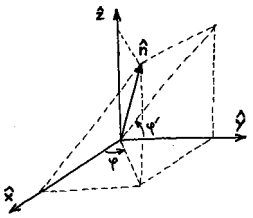
c. En déduire que dans ce repère toujours, les composantes du moment angulaire s'écrivent :

$$\mathbf{L}^{(\mathcal{N})} = \left(0, \frac{i}{\sin\theta}\,\frac{\partial}{\partial\varphi}, -i\,\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\,.$$

d. Par projection sur les axes cartésiens, en déduire les composantes (L_x, L_y, L_z) puis $(L_0, L_\pm)$ comme opérateurs différentiels en (θ, φ) et retrouver les expressions (7.6.23).

e. Obtenir alors l'expression (7.6.24) pour l'opérateur L^2. Pourquoi eut-il été erroné de calculer L^2 à partir des composantes de $\mathbf{L}^{(\mathcal{N})}$ dans le repère $\mathcal{N}$ obtenues en **c** ?

7.25 Au lieu de l'angle azimutal φ et de l'angle zénithal θ usuels, on peut choisir comme coordonnées angulaires définissant une direction spatiale $\hat{\mathbf{n}}$ l'angle azimutal φ (soit l'angle entre les plans $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{z}})$ et $(\hat{\mathbf{n}}, \hat{\mathbf{z}})$) et un autre angle azimuthal φ', par rapport à $\hat{\mathbf{y}}$ (soit l'angle entre les plans $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}})$ et $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{n}})$). On pourrait alors s'attendre à ce que les composantes du moment angulaire s'écrivent, comme opérateurs différentiels en φ et φ', sous la forme



$$L_z \stackrel{?}{=} -i\,\frac{\partial}{\partial\varphi}\,, \qquad L_x \stackrel{?}{=} -i\,\frac{\partial}{\partial\varphi'}\,,$$

par analogie avec et extension de (7.6.23).

a. Ces formules peuvent-elles être correctes (comment s'exprimerait le commutateur $[L_z, L_x]$) ? Pourquoi ?

b. Obtenir les véritables expressions de (L_x, L_y, L_z) en terme de φ et φ'. Vérifier leur validité en calculant les commutateurs de ces composantes prises deux à deux.

7.26 Calculer, à une phase près, la constante de normalisation C_l de l'harmonique sphérique Y_l^l (7.6.33).

7.27 Pour les directions zénithales spécifiées par $\theta = 0$ ou π, l'angle azimutal φ est arbitraire. En déduire que

$$Y_m^l(0,\varphi) = Y_m^l(\pi,\varphi) = 0\,,\ \text{si } m \neq 0.$$

7.28 On s'intéresse aux polynômes de Legendre P_l, c'est-à-dire, à une constante près, aux solutions des équations (7.6.27) pour $m = 0$, qui se ramènent donc à l'équation différentielle

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\theta^2} + \cot\theta\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta} + l(l+1)\right]P_l = 0\,.$$

a. Effectuant le changement de variable $u = \cos\theta$, montrer que les fonctions $P_l(u)$ obéissent à l'équation

$$G_l P_l = 0\,, \quad \text{où } G_l := (u^2-1)\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}u^2} + 2u\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u} - l(l+1)u\,.$$

b. On définit les opérateurs auxiliaires

$$D_l^+ = (u^2-1)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u} + (l+1)u\,, \qquad D_l^- = -(u^2-1)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u} + (l+1)u\,.$$

Notez — et vérifiez — que ces deux opérateurs ne sont *pas* adjoints l'un de l'autre.

c. Établir les identités

$$\begin{aligned} D_l^+ D_l^- &= -(u^2-1)G_{l+1} + (l+1)^2 \\ D_l^- D_l^+ &= -(u^2-1)G_l \quad + (l+1)^2\,. \end{aligned}$$

En déduire que la fonction $D_l^+ P_l$ (resp. $D_l^- P_{l+1}$) est proportionnelle à P_{l+1} (resp. P_l). On choisit la constante de proportionnalité suivant la convention

$$P_{l+1} = \frac{1}{l+1}\, D_l^+ P_l \quad , \qquad P_l = -\frac{1}{l+1}\, D_l^- P_{l+1}\,.$$

d. À partir de $P_0 = 1$, calculer explicitement les polynômes de Legendre P_1, P_2, P_3.

e. Utilisant les résultats du **c**, établir la relation de récurrence

$$(2l+1)uP_l = (l+1)P_{l+1} + lP_{l-1}\,.$$

f. Montrer que les polynômes de Legendre peuvent se calculer suivant la formule explicite

$$P_l(u) = \frac{1}{2^l\, l!}\,\frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}u^l}(u^2-1)^l$$

(formule de Rodrigues).

g. Déduire de **f** que le polynôme $P_l(u)$ est de degré l et de parité $(-)^l$, et qu'il possède l zéros réels compris entre -1 et $+1$.

h. Démontrer, à partir de **f**, la relation d'orthogonalité

$$\int_{-1}^{+1} \mathrm{d}u\, P_l(u)\, P_{l'}(u) = \frac{2}{2l+1}\,\delta_{l,l'}\,.$$

7.29 À partir de l'expression (7.6.33) de Y_l^l et en considérant l'action répétée de l'opérateur L_- :

a. Montrer que pour l'harmonique sphérique $Y_m^l(\theta,\varphi) = e^{im\varphi} Z_m^l(\theta)$, la fonction zénithale Z_m^l est le produit par $(\sin\theta)^{|m|}$ d'un polynôme de degré $(l-|m|)$ en $\cos\theta$.

b. Dans le cas particulier $m = 0$, revenir à la deuxième équation différentielle (7.6.27), et moyennant le changement de variable $u = \cos\theta$, écrire l'équation différentielle à laquelle obéit Y_0^l comme polynôme en $\cos\theta$. Résoudre cette équation pour $l = 0, 1, 2, 3$.

c. À partir des résultats précédents, établir de deux façons différentes (à partir de Y_l^l ou de Y_0^l) la forme des harmoniques sphériques pour les valeurs de $l = 0, 1, 2, 3$ et toutes les valeurs de m correspondantes. Retrouver ainsi le tableau **7.4**.

7.30 On considère certaines valeurs moyennes de la distribution angulaire pour les états propres $|l, m\rangle$ du moment angulaire orbital.

a. En utilisant la formule

$$\cos\theta\, Y_m^l(\theta,\varphi) = \Big[\frac{(l+1)^2-m^2}{(2l+3)(2l+1)}\Big]^{1/2} Y_m^{l+1}(\theta,\varphi) + \Big[\frac{l^2-m^2}{(2l+1)(2l-1)}\Big]^{1/2} Y_m^{l-1}(\theta,\varphi),$$

calculer la valeur moyenne $\langle\cos^2\theta\rangle_{l,m}$.

b. On considère l'opérateur L^2 dans le sous-espace propre de L_z correspondant à la valeur propre m, soit, d'après (7.6.24) :

$$L^2\Big|_m := -\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{m^2}{\sin^2\theta}\,.$$

Quelles sont les valeurs propres de cet opérateur ? Écrire explicitement l'expression de la $k^{\text{ème}}$ de ces valeurs propres rangées par ordre croissant ($k = 0, 1, 2, \dots$). On admettra que cette formule vaut aussi pour les valeurs non-entières de m. Utilisant alors le lemme de Hellmann-Feynman, exercice **1.29**, calculer la valeur moyenne $\langle \sin^{-2}\theta\rangle_{l,m}$.

c. On s'intéresse maintenant aux grandes valeurs du moment angulaire, $l \gg 1$, et de sa projection : $m = l - \kappa \gg 1$, avec $\kappa = \mathrm{O}(1)$. Prouver en considérant la forme fonctionnelle des harmoniques sphériques que la répartition angulaire est concentrée autour du plan horizontal avec une largeur angulaire $\delta\theta \approx \sqrt{(l+\kappa)/2l}$. Confirmer ce résultat à partir des valeurs moyennes obtenues en **a** et **b**. Montrer qu'à la limite $l \to \infty$, il correspond bien à la situation classique.

7.31 On considère l'opérateur correspondant à la projection radiale de $\mathbf{L}$:

$$L_{\mathrm{r}} := \mathbf{R}\cdot\mathbf{L}\,.$$

a. Montrer que L_{r} est identiquement nul.

b. Exprimer L_{r} en terme des composantes $\{L_0, L_\pm\}$ de $\mathbf{L}$ et des coordonnées sphériques (r,θ,φ) de $\mathbf{R}$.

c. Appliquant l'opérateur (nul) ainsi obtenu à une harmonique sphérique $Y^l_m(\theta,\varphi)$, en déduire une relation de récurrence entre les fonctions zénithales $(Z^l_{m+1}, Z^l_m, Z^l_{m-1})$.

d. À partir de l'expression (7.6.32) de Z^l_l, retrouver ainsi l'expression (7.6.36) de Z^l_{l-1}, puis Z^l_{l-2}.

7.32 On définit les deux opérateurs

$$a_1 := \tfrac{1}{2}\big[X + P_y + i(P_x - Y)\big]\,,$$
$$a_2 := \tfrac{1}{2}\big[X - P_y + i(P_x + Y)\big]\,,$$

agissant dans l'espace des états d'un quanton.

a. Calculer les commutateurs $[a_i, a_j]$ et $[a_i, a_j{}^\dagger]$.

b. Soient les opérateurs $N_i := a_i{}^\dagger a_i$. Calculer le commutateur $[N_1, N_2]$.

c. Calculer les commutateurs $[N_i, a_i]$ et $[N_i, a_i{}^\dagger]$.

d. Pourquoi existe-t-il des vecteurs propres communs à N_1 et N_2 ? Soit $|\alpha, n_1, n_2\rangle$ un tel vecteur : $N_i|\alpha, n_1, n_2\rangle = n_i|\alpha, n_1, n_2\rangle$. Montrer que $a_i|\alpha, n_1, n_2\rangle$ est vecteur propre de N_i. Pour quelle valeur propre ? Quelle condition la positivité de la norme $\|a_i|\alpha, n_1, n_2\rangle\|^2$ implique-t-elle pour cette valeur propre ? En déduire la nature des spectres de valeurs propres des opérateurs N_1 et N_2.

e. Calculer les opérateurs N_1 et N_2 en termes des opérateurs X, Y, P_x et P_y. Montrer que la composante L_0 du moment angulaire orbital du quanton s'exprime simplement en termes de N_1 et N_2. En déduire que les valeurs propres de L_0 sont nécessairement entières.

[D'après D. Home & S. Sengupta, "On Integralness of Orbital Angular Momentum Eigenvalues", *Am. J. Phys.* **48** (1980), 305]

7.33 Soit $\mathfrak{P}$ l'opérateur unitaire représentant la réflexion d'espace. Il est défini par exemple par son action dans l'espace de Hilbert $\mathcal{H}$ en réalisation "$\mathbf{r}$" :

$$\mathfrak{P}\,\psi(x,y,z) = \psi(-x,-y,-z)\,.$$

a. Écrire cette relation en explicitant les coordonnées sphériques (r, θ, φ) de $\mathbf{r}$.

b. Montrer que pour les composantes cartésiennes des opérateurs vectoriels $\mathbf{R}$, $\mathbf{P}$ et $\mathbf{L}$ on a

$$\begin{aligned} \mathfrak{P}\, R_k\, \mathfrak{P}^{-1} &= -R_k\,, \\ \mathfrak{P}\, P_k\, \mathfrak{P}^{-1} &= -P_k\,, \\ \mathfrak{P}\, L_k\, \mathfrak{P}^{-1} &= L_k\,, \end{aligned}$$

autrement dit, que la position et la quantité de mouvement sont des vecteurs et le moment angulaire un pseudo-vecteur.

c. D'après la dernière relation, $\mathfrak{P}$ commute avec les composantes de $\mathbf{L}$, donc en particulier avec L_0. En déduire que les harmoniques sphériques ont une parité déterminée, autrement dit, qu'elles sont vecteurs propres de $\mathfrak{P}$:

$$\mathfrak{P} Y_m^l = \varepsilon_{lm} Y_m^l\,, \text{ où } \varepsilon_{lm} = \pm 1.$$

d. À l'aide du résultat obtenu en **a**, montrer que cette relation implique nécessairement que m soit entier.

e. Déduire de la commutation de $\mathfrak{P}$ avec L_+ que la parité ε_{lm} de Y_m^l ne dépend en fait que de l et non de m.

f. En considérant l'harmonique sphérique Y_l^l (7.6.33), établir que

$$\varepsilon_{lm} = (-)^l\,.$$

En conclure que

$$Y_m^l(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-)^l\, Y_m^l(\theta, \varphi)\,.$$

7.34 Afin d'établir certaines propriétés de symétrie des harmoniques sphériques ainsi que des matrices de rotation réduites, on s'intéresse aux symétries par rapport à un axe, soit encore aux rotations $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\pi)$ d'un angle π autour de l'axe $\hat{\mathbf{n}}$. Notons $\mathfrak{D}_{\hat{\mathbf{n}}} := \exp(i\pi J_n)$ l'opérateur unitaire correspondant à une telle rotation dans l'espace des états du système quantique étudié.

a. Pour un opérateur vectoriel $\mathbf{A}$ quelconque, montrer que l'on a

$$\mathfrak{D}_{\hat{\mathbf{n}}}^{-1} \mathbf{A}\, \mathfrak{D}_{\hat{\mathbf{n}}} = 2(\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{n}})\hat{\mathbf{n}} - \mathbf{A}\,,$$

d'où, en particulier, les relations

$$\mathfrak{D}_{\hat{\mathbf{x}}}^{-1} J_z\, \mathfrak{D}_{\hat{\mathbf{x}}} = -J_z \qquad \text{et} \qquad \mathfrak{D}_{\hat{\mathbf{x}}}^{-1} J_\pm\, \mathfrak{D}_{\hat{\mathbf{x}}} = J_\mp\,, \tag{1}$$

et les relations

$$\mathfrak{D}_{\hat{\mathbf{y}}}^{-1} J_z\, \mathfrak{D}_{\hat{\mathbf{y}}} = -J_z \qquad \text{et} \qquad \mathfrak{D}_{\hat{\mathbf{y}}}^{-1} J_\pm\, \mathfrak{D}_{\hat{\mathbf{y}}} = J_\mp\,. \tag{2}$$

On considère dorénavant les restrictions des opérateurs $\mathfrak{D}_{\hat{\mathbf{n}}}$ à une représentation irréductible $\mathcal{D}^{(j)}$ du groupe des rotations, soit $\mathfrak{D}_{\hat{\mathbf{n}}}^{(j)} := \mathcal{D}^{(j)}\big(\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\pi)\big) = \exp\big(iJ_n^{(j)}\pi\big)$.

b. Calculer les éléments de matrice de $\mathfrak{D}_{\hat{\mathbf{z}}}^{(j)}$ dans une base standard $\big\{|j,m\rangle\big\}$.

c. À partir des relations (1), montrer que la matrice $\mathfrak{D}_{\hat{\mathbf{x}}}^{(j)}$ est antidiagonale dans la base standard $\big\{|j,m\rangle\big\}$, et que ses éléments de matrice non-nuls sont égaux : $\langle j,m'|\mathfrak{D}_{\hat{\mathbf{x}}}^{(j)}|j,m\rangle = \xi_j\, \mathfrak{D}_{m',-m}$. De même, à partir des relations (2), montrer que la matrice $\Delta_{\hat{\mathbf{y}}}^{(j)}$ est antidiagonale dans la base standard $\big\{|j,m\rangle\big\}$, et que ses éléments de matrice non-nuls sont alternés : $\langle j,m'|\mathfrak{D}_{\hat{\mathbf{y}}}^{(j)}|j,m\rangle = (-)^{j-m}\eta_j\, \delta_{m',-m}$.

d. À partir de la relation $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}}^{-1}\big(\frac{\pi}{2}\big)\, J_x\, \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{z}}}\big(\frac{\pi}{2}\big) = J_y$ appliquée à la représentation $\mathcal{D}^{(j)}$, montrer que $\xi_j = e^{ij\pi}\eta_j$.

e. Vérifier les résultats précédents sur les expressions explicites des matrices $\mathfrak{D}^{(j)}_{\hat{\mathbf{x}}}$ et $\mathfrak{D}^{(j)}_{\hat{\mathbf{y}}}$ dans les cas $j = 1/2$ et $j = 1$.

Pour achever la détermination des matrices $\mathfrak{D}^{(j)}_{\hat{\mathbf{x}}}$ et $\mathfrak{D}^{(j)}_{\hat{\mathbf{y}}}$ dans le cas général, il suffit de déterminer le coefficient η_j (par exemple).

f. Montrer que dans la décomposition en représentations irréductibles du produit tensoriel $\left[\mathsf{D}^{(1/2)}\right]^{\otimes 2j}$, la représentation de dimension maximale est la représentation $\mathsf{D}^{(j)}$.

g. Montrer que le vecteur $\left[|\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle\right]^{\otimes 2j}$ de l'espace dans lequel agit $\left[\mathsf{D}^{(1/2)}\right]^{\otimes 2j}$ peut être considéré comme le vecteur $|j, j\rangle$ de l'espace dans lequel agit la représentation $\mathsf{D}^{(j)}$. En déduire que $\eta_j = (\eta_{1/2})^{2j} = 1$.

h. Donner les propriétés de transformation des harmoniques sphériques sous les réflexions par rapport aux axes.

i. Soit $\mathfrak{M}_{\hat{\mathbf{n}}}$ l'opérateur représentant la symétrie "miroir" par rapport au plan orthogonal au vecteur $\hat{\mathbf{n}}$. Montrer que, en notant $\mathfrak{P}$ l'opérateur représentant la réflexion par rapport au centre O, on a $\mathfrak{M}_{\hat{\mathbf{n}}} = \mathfrak{P}\mathfrak{D}_{\hat{\mathbf{n}}}$. À partir de la propriété de transformation (7.6.53) des harmoniques sphériques sous la réflexion centrale $\mathfrak{P}$, établir les propriétés de transformation des harmoniques sphériques sous les réflexions par rapport aux plans $x\mathrm{O}y$, $y\mathrm{O}z$, $z\mathrm{O}x$.

j. Établir les relations suivantes :

$$\mathfrak{D}^{-1}_{\hat{\mathbf{y}}} \exp(iJ_y\theta)\, \mathfrak{D}_{\hat{\mathbf{y}}} = \exp(iJ_y\theta) \qquad \text{et} \qquad \mathfrak{D}^{-1}_{\hat{\mathbf{x}}} \exp(iJ_y\theta)\, \mathfrak{D}_{\hat{\mathbf{x}}} = \exp(-iJ_y\theta)\,.$$

À l'aide des résultats précédents (**c** à **g**), montrer que les matrices de rotation réduites (dont on utilisera le caractère réel) satisfont aux propriétés de symétrie et de réflexion suivantes :

$$\begin{aligned} \mathsf{d}^{(j)}_{m',m}(\theta) &= (-)^{m'-m}\, \mathsf{d}^{(j)}_{m,m'}(\theta) = (-)^{m'-m}\, \mathsf{d}^{(j)}_{-m',-m}(\theta)\,, \\ &= \mathsf{d}^{(j)}_{m,m'}(-\theta) = (-)^{j-m}\, \mathsf{d}^{(j)}_{-m,m'}(\pi - \theta)\,. \end{aligned}$$

7.35 On considère l'effet sur les harmoniques sphériques de l'opération de conjugaison complexe.

a. Montrer que la fonction $\overline{Y^l_m(\theta,\varphi)}$ est fonction propre des opérateurs L^2 et L_0 avec des valeurs propres que l'on déterminera. En déduire que

$$\overline{Y^l_m(\theta,\varphi)} = \eta_{lm}\, Y^l_{-m}(\theta,\varphi)\,,$$

où η_{lm} est un facteur de phase.

b. Montrer que les réalisations des opérateurs L_+ et L_- comme opérateurs différentiels (7.6.23) obéissent à

$$\overline{L_+} = -L_-\,.$$

En déduire que

$$\overline{Y^l_m(\theta,\varphi)} = (-)^m\, Y^l_{-m}(\theta,\varphi)\,.$$

7.36 Les harmoniques sphériques obéissent à un très esthétique théorème d'addition, exprimant directement leur lien avec le groupe des rotations. On étudie la fonction

$$F_l(\theta_1,\varphi_1;\theta_2,\varphi_2) := \sum_{m=-l}^{+l} \overline{Y^l_m(\theta_1,\varphi_1)}\, Y^l_m(\theta_2,\varphi_2)\,.$$

a. En considérant l'effet d'une rotation quelconque sur les directions (θ_1,φ_1) et (θ_2,φ_2) et en utilisant la propriété de transformation des harmoniques sphériques (7.6.44), déduire de l'unitarité de la représentation $\mathcal{D}^{(l)}$ que F_l ne dépend en fait que de l'angle α_{12} entre les directions (θ_1,φ_1) et (θ_2,φ_2).

b. Dans le cas simple $l = 1$, montrer à partir des expressions explicites des Y^1_m (tableau **7.4**), que l'on a en fait :

$$F_1 = \tfrac{3}{4\pi} \cos\alpha_{12} \, .$$

c. Amenant par une rotation R adéquate l'axe zénithal $\hat{\mathbf{z}}$ dans la direction (θ_1, φ_1), utiliser le résultat de l'exercice **7.27** pour montrer que

$$F_l = Y^l_0(0,0)\, Y^l_0(\alpha_{12}, 0) \, ,$$

soit encore, d'après (7.6.45) :

$$F_l = \frac{2l+1}{4\pi} \, P_l(\cos\alpha_{12}) \, .$$

7.37 Un quanton a pour fonction d'onde

$$\psi(\mathbf{r}) = (x + y + z) f(r) \, ,$$

où la fonction f ne dépend que de la distance radiale $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$.

a. On mesure les grandeurs L^2 et L_z. Quels couples de valeurs propres (l, m) peut-on obtenir et avec quelles probabilités ? Calculer les valeurs moyennes $\langle L^2 \rangle$ et $\langle L_z \rangle$.

b. On mesure la composante L_n du moment angulaire sur un axe défini par le vecteur $\hat{\mathbf{n}}$ unitaire de coordonnées angulaires (θ, φ). Écrire la matrice représentant l'opérateur L_n dans le sous-espace $h^{(1)}$ de valeurs propres $l = 1$ et dans la base des vecteurs propres de L_z.

c. En déduire les valeurs propres de L_n dans ce sous-espace.

d. Calculer la valeur moyenne de L_n dans l'état de fonction d'onde ψ.

e. Pouvait-on obtenir les résultats des questions **c** et **d** sans calculs ?

7.38 *Théorème du viriel généralisé.* Il s'agit d'établir une relation entre certaines valeurs moyennes caractérisant la distribution spatiale dans un état stationnaire $|n, l, m\rangle$ du hamiltonien réduit :

$$H = \tfrac{1}{2} P_\parallel^2 + \tfrac{1}{2} L^2 R^{-2} + V(R)$$

(par souci de simplicité, nous choisissons la masse m pour unité).

a. À partir de la relation de commutation $[P_\parallel, R] = -iI$, voir (7.8.10), calculer les commutateurs $[P_\parallel, R^\lambda]$ puis $[P_\parallel^2, R^\lambda]$ que l'on utilisera dans la suite sous la forme :

$$[P_\parallel^2, R^\lambda] = -2i\lambda R^{\lambda-1} P - \lambda(\lambda-1) R^{\lambda-2} \, .$$

b. On définit l'opérateur

$$G = \big\{ R^{\sigma+1}, P_\parallel \big\} \, .$$

Calculer son commutateur avec le hamiltonien en utilisant l'identité remarquable (à démontrer)

$$[A, \{B, C\}] = \{[A, B], C\} + \{[A, C], B\} \, ,$$

et montrer que

$$[H, G] = -2i(\sigma+1)\big\{ R^\sigma, P_\parallel^2 \big\} + F(R) \, ,$$

où F est fonction de R (l'opérateur L^2, commutant avec R et $P_\parallel$ peut, dans tous ces calculs, être traité comme une constante numérique).

c. Exprimant dans le premier terme du membre de droite $P_\parallel^2$ en termes de H et de R à l'aide de la définition même du hamiltonien, obtenir la relation suivante :

$$\tfrac{i}{2}[H, G] = -(\sigma+1)\{R^\sigma, H\} + 2(\sigma+1) V R^\sigma + \sigma\Big(L^2 - \tfrac{1}{4}(\sigma^2 - 1) \Big) R^{\sigma-2} \, .$$

d. Prenant la valeur moyenne de cette expression dans l'état $|n,l,m\rangle$, montrer que le membre de gauche s'annule, et établir la relation finale

$$\begin{aligned}&-2(\sigma+1)E_{n,l}\langle R^\sigma\rangle_{n,l}+(2\sigma+1)\langle V(R)R^\sigma\rangle_{n,l}\\&+\langle V'(R)R^{\sigma+1}\rangle_{n,l}+\tfrac{1}{4}\sigma(2l+\sigma+1)(2l-\sigma+1)\langle R^{\sigma-2}\rangle_{n,l}=0\end{aligned}$$

(où nous avons omis d'indiquer la valeur superfétatoire de m, dont toutes ces expressions sont indépendantes). Montrer que pour $\sigma=0$, ce résultat se ramène à celui du théorème du viriel élémentaire (exercice **5.25**).

e. Appliquant cette relation à l'oscillateur harmonique, calculer les valeurs moyennes $\langle R^4\rangle_{n,l}$ et $\langle R^6\rangle_{n,l}$.

7.39 Soit un quanton de masse M dans un potentiel à symétrie sphérique. On considère la densité de courant de probabilité $\mathbf{j}(\mathbf{r})=\frac{1}{M}\mathcal{I}\mathrm{m}\big(\overline{\Psi}\,\nabla\Psi\big)$ (voir chapitre 5, section 6B) associé à ses états stationnaires.

a. Utilisant l'expression générale (7.8.24) des fonctions d'onde $\Psi_{\alpha,l,m}(\mathbf{r})$, calculer explicitement les composantes (j_r,j_θ,j_φ) de $\mathbf{j}$ en coordonnées sphériques. Quelle est la disposition des lignes de courant ?

b. Supposant que le quanton possède une charge électrique Q, on associe à chaque état stationnaire une répartition de courant électrique de densité $\mathbf{i}=Q\mathbf{j}$. Montrer qu'il lui correspond un moment magnétique $\boldsymbol{\mathcal{M}}$ de direction $\hat{\mathbf{z}}$, dont la valeur est donnée par

$$\mathcal{M}=\int_{\mathrm{P}}\mathrm{d}^2\rho\,S(\boldsymbol{\rho})\,i_\varphi(\boldsymbol{\rho})\,,$$

où l'intégration est étendue à un demi-plan P borné par l'axe $\hat{\mathbf{z}}$, et où $S(\boldsymbol{\rho})$ est l'aire du disque d'axe $\hat{\mathbf{z}}$ passant par le point courant de position $\boldsymbol{\rho}$ dans le demi-plan P.

c. À partir du résultat obtenu en **a**, effectuer l'intégration, et montrer que l'on obtient

$$\mathcal{M}=\frac{Q}{2M}L_z\,,$$

retrouvant ainsi la valeur classique du rapport gyromagnétique.

7.40 On considère la molécule H Cl comme un rotateur sphérique quantique.

a. Exprimer le moment d'inertie $\mathcal{I}$ de la molécule supposée rigide en termes des masses m_{H} et m_{Cl} des deux noyaux et de leur distance d.

b. Le tableau suivant donne les valeurs des fréquences de certaines raies du spectre de rotation de H Cl ou plutôt du nombre d'onde λ^{-1} de ces raies :

$\lambda^{-1}(\mathrm{cm}^{-1})$:	...	83,03	104,1	124,30	145,03	165,51	185,86	206,38	...

En déduire une valeur numérique du moment d'inertie $\mathcal{I}$ de la molécule, puis de la distance interatomique d.

7.41 On veut étudier l'effet de l'élasticité d'une molécule diatomique sur son spectre de rotation.

a. Considérer un "rotateur élastique" classique c'est-à-dire une masse m retenue par un ressort de rigidité k à la distance (variable) d du centre. Montrer que son énergie s'écrit

$$E=\frac{l^2}{2\,\mu\,d^2}+\frac{1}{2}\,k(d-d_0)^2\,,$$

où l est le moment angulaire (constant) de la particule et d_0 la distance de la particule au centre au repos. En déduire l'écart $\delta=d-d_0$ entre la distance au centre de la particule en rotation et sa distance au repos, au premier ordre en

l^2/k. Développant le premier terme de l'expression de E au premier ordre en δ, en déduire l'expression approchée suivante pour l'énergie de rotation :

$$E_{\text{rot}} = \frac{l^2}{2\mathcal{I}} - \frac{(l^2)^2}{2\mathcal{I}^2\, k\, d_0^2}\,,$$

où $\mathcal{I} = \mu\, d_0^2$ est le moment d'inertie au repos.

b. On adopte pour le rotateur élastique quantique une expression analogue de son hamiltonien

$$H_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2\mathcal{I}} - \frac{(L^2)^2}{2\mathcal{I}^2\, k\, d_0^2}\,.$$

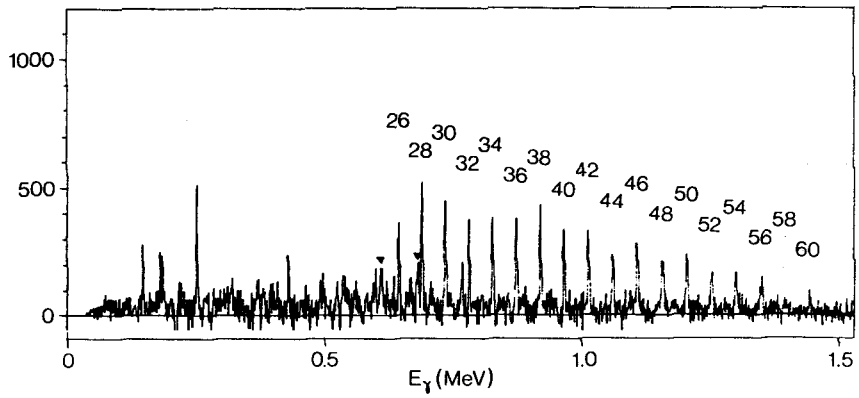
Évaluer, pour une molécule typique, l'ordre de grandeur du terme correctif par rapport au terme principal. Écrire les niveaux d'énergie du spectre de rotation et décrire sa modification qualitative par rapport au modèle rigide.

c. Pour la molécule H Cl, montrer que l'expression des niveaux obtenues en **b** donne un meilleur accord avec les résultats expérimentaux donnés à l'exercice **7.40**. En tirer une valeur de la constante de rigidité k. La comparer aux résultats obtenus à partir du spectre de vibration de H Cl (tableau **6.1**).

7.42 Soit un noyau atomique de nombre de masse A.

a. On l'assimile à une sphère de densité uniforme et de rayon $R = A^{2/3}\, r_0$, où $r_0 = 1{,}2\,\text{fm}$. Exprimer son moment d'inertie $\mathcal{I}$ en termes de r_0, m_N et A. Le calculer numériquement en unités $\hbar^2\,\text{MeV}^{-1}$ pour le noyau ^{152}Dy (dysprosium).

b. Après collision et excitation de ce noyau avec des ions lourds (de silicium), on recueille le spectre γ ci-dessous (d'après P.J. Twin & al., "Observation of a Discrete-Line Superdeformed Band up to $60\hbar$ in ^{152}Dy", *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986), 811 ; les nombres indiquent les valeurs du moment angulaire L), que l'on interprète comme un spectre de rotation. En déduire le moment d'inertie du noyau ^{152}Dy, et montrer que ce noyau est en fait déformé par sa rotation. On a des raisons de penser que le noyau a la forme d'un ellipsoïde de révolution allongé tournant autour d'un petit axe. Estimer le rapport des axes.



7.43 Montrer que, lorsqu'un rotateur admet un axe de symétrie d'ordre 3 ou plus, c'est à dire possède une invariance sous les rotations de 120° ou moins autour de l'axe $\hat{\mathbf{e}}^Z$ par exemple, les moments principaux d'inertie $\mathcal{I}^X$ et $\mathcal{I}^Y$ sont égaux.

7.44 On va montrer l'équivalence entre les deux relations (7.7.34) et (7.7.35). Pour ce faire on considère la suite de rotations intervenant dans (7.7.35),

$$\exp(iL^X\theta)\exp(iL^Y\theta')\exp(-iL^X\theta)\exp(-iL^Y\theta') \sim \exp(iL^Z\theta'\theta)\,,$$

appliquées à la base principale $(\hat{\mathbf{e}}^X, \hat{\mathbf{e}}^Y, \hat{\mathbf{e}}^Z)$ d'un rotateur qui coïncide initialement avec la base inertielle $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$. En utilisant la loi de transformation d'un opérateur de rotation d'angle α par rotation des axes, $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}'}(\alpha) = \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}\to\hat{\mathbf{n}}'}\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)\mathsf{R}^{-1}_{\hat{\mathbf{n}}\to\hat{\mathbf{n}}'}$, on va exprimer les rotations définies par rapport aux axes de la base principale, intervenant dans (7.7.35), en termes de rotations définies par rapport aux axes de la base inertielle. Montrer que les opérateurs $\exp(-iL^Y\theta')$, $\exp(-iL^X\theta)$, $\exp(iL^Y\theta')$, $\exp(iL^X\theta)$, sont respectivement égaux à :

$$\begin{gathered}
\exp(-iL_y\theta')\,, \\
\exp(-iL_y\theta')\exp(-iL_x\theta\ )\exp(iL_y\theta')\,, \\
\exp(-iL_y\theta')\exp(-iL_x\theta)\exp(\ \ iL_y\theta')\exp(iL_x\theta)\exp(iL_y\theta')\,, \\
\exp(-iL_y\theta')\exp(-iL_x\theta)\exp(iL_y\theta')\exp(\ \ iL_x\theta\ )\exp(-iL_y\theta')\exp(iL_x\theta)\exp(iL_y\theta')\,,
\end{gathered}$$

et qu'à l'opérateur $\exp(iL^Z\theta'\theta)$ correspond l'opérateur $\exp(iL_z\theta'\theta)$. En déduire la relation (7.7.34).

7.45 On cherche à diagonaliser $H_{\rm asy}$ l'hamiltonien du rotateur asymétrique (7.7.48). Pour ce faire, on définit, par analogie avec (7.4.2), les opérateurs

$$\begin{cases} L^+ = L^X + iL^Y\,, \\ L^- = L^X - iL^Y\,, \end{cases}$$

qui commutent avec L^2 et L_0. Ils possèdent des propriétés analogues à celles des opérateurs J_+ et J_-.

a. Montrer que les opérateurs L^+ et L^- vérifient les relations de commutation :

$$\begin{cases} [L^0, L^\pm] = \mp L^\pm\,, \\ [L^+, L^-] = -2L^0\,, \end{cases}$$

que l'on comparera à celles données en (7.4.7).

b. Déduire des propriétés des opérateurs L^+ et L^- les égalités :

$$\begin{cases} L^2L^\pm|l,m,K\rangle = l(l+1)L^\pm|l,m,K\rangle\,, \\ L_0L^\pm|l,m,K\rangle = mL^\pm|l,m,K\rangle\,, \\ L^0L^\pm|l,m,K\rangle = (K\mp1)L^\pm|l,m,K\rangle\,. \end{cases}$$

Les vecteurs $L^\pm|l,m,K\rangle$ sont donc vecteurs propres de L^2 avec la valeur propre $l(l+1)$, de L_0 avec la valeur propre m et de L^0 avec la valeur propre $(K\mp1)$.

c. En transposant ici le raisonnement qui prévalait pour établir la relation (7.4.34), montrer que les opérateurs $L^\pm$ agissent sur les états $|l,m,K\rangle$ selon :

$$L^\pm|l,m,K\rangle = \sqrt{l(l+1) - K(K\mp1)}\,|l,m,K\rangle\,.$$

d. Montrer que, en termes des opérateurs $L^\pm$, l'hamiltonien (7.7.48) s'écrit :

$$H_{\rm asy} = \frac{a^X + a^Y}{2}\left(L^2 - (L^0)^2\right) + \frac{a^X - a^Y}{4}\left(L^+L^+ + L^-L^-\right) + a^Z(L^0)^2\,,$$

où $a^J = 1/(2\mathcal{I}^J)$. On utilisera la relation : $(L^X)^2 + (L^Y)^2 = \frac{1}{2}(L^+L^+ + L^-L^-)$. Cette expression montre que pour $\mathcal{I}^X \neq \mathcal{I}^Y$, $H_{\rm asy}$ n'est pas diagonal dans la base des états $|l,m,K\rangle$. En particulier, il connecte des espaces de nombres quantiques K différents, via les opérateurs L^+L^+ et L^-L^-. Cependant, comme d'après **c** ces opérateurs n'affectent pas les valeurs propres l et m, on peut se placer dans

un sous-espace de nombres quantiques l et m fixés et diagonaliser H_{asy}. Cette diagonalisation nécessite la connaissance des éléments de matrice de H_{asy} entre les états $|l,m,K\rangle$ et $|l,m,K'\rangle$. En utilisant les propriétés des opérateurs L^+ et L^- établies à la question **c**, montrer que ces élément de matrice sont donnés par

$$\langle l,m,K'|L^{\pm}L^{\pm}|l,m,K\rangle = \sqrt{\big(l(l+1)-K(K\mp1)\big)\big(l(l+1)-(K-1)(K\mp2)\big)}\,\delta_{K'K\mp2}\,,$$

et

$$\langle l,m,K'|H_{\text{asy}}|l,m,K\rangle = \Big(\frac{a^X+a^Y}{2}\big(l(l+1)-K^2\big)+a^ZK^2\Big)\delta_{K'K} + \frac{a^X-a^Y}{4}\Big(\sqrt{\big(l(l+1)-K(K-1)\big)\big(l(l+1)-(K-1)(K-2)\big)}\,\delta_{K'K-2} + \sqrt{\big(l(l+1)-K(K+1)\big)\big(l(l+1)-(K-1)(K+2)\big)}\,\delta_{K'K+2}\Big)\,,$$

dont on remarquera qu'ils sont indépendants de m. Il s'ensuit que les niveaux d'énergie du rotateur asymétriques sont $2l+1$ fois dégénérés, dégénérescence dûe à l'isotropie de l'espace.

e. On considère un rotateur asymétrique dans un état de moment angulaire fixé $l=1$. Déterminer l'expression de la matrice représentant H_{asy} dans la base $\big\{|l=1,m,K\rangle \;\big|\; m,K=-1,0,1\big\}$. En déduire les niveaux d'énergie, puis les états propres du rotateur asymétrique dans ce cas.

7.46 On détermine les composantes internes et externes du moment angulaire $\mathbf{L}$. Pour ce faire on part de la définition de la projection du moment angulaire sur un axe : $\mathbf{L}\cdot\hat{\mathbf{n}} = -i\partial/\partial\varphi_n$, φ_n étant l'angle de rotation autour du vecteur unitaire $\hat{\mathbf{n}}$ porté par l'axe.

a. Donner les relations entre, le triplet de vecteurs unitaires $(\hat{\mathbf{z}},\hat{\boldsymbol{\nu}},\hat{\mathbf{e}}^Z)$, $\hat{\boldsymbol{\nu}}$ étant le vecteur unitaire porté par la ligne des noeuds, et le triplet de vecteurs unitaires $(\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}},\hat{\mathbf{z}})$.

b. En déduire les expressions des opérateurs différentiels $-i\partial/\partial\varphi_z \coloneqq -i\partial/\partial\varphi$, $-i\partial/\partial\varphi_\nu \coloneqq -i\partial/\partial\theta$ et $-i\partial/\partial\varphi_Z \coloneqq -i\partial/\partial\chi$ en fonction des opérateurs L_x, L_y et L_z.

c. Inverser les expressions obtenues et exprimer les opérateurs L_x, L_y et L_z en fonction des angles d'Euler et des opérateurs différentiels associés.

d. Faire de même pour les opérateurs L^X, L^Y et L^Z. En déduire l'expression de L^2 en fonction des angles d'Euler et des opérateurs différentiels associés.

7.47 **a.** À l'aide des relations de commutation canoniques entre les composantes de la position $\mathbf{R}$ et la quantité de mouvement $\mathbf{P}$, montrer que la quantité de mouvement radiale $P_\parallel \coloneqq \frac{1}{2}\big[R^{-1}(\mathbf{R}\cdot\mathbf{P})+(\mathbf{P}\cdot\mathbf{R})R^{-1}\big]$ obéit elle-même à une relation de commutation canonique avec la position radiale, soit $\big[R,P_\parallel\big]=iI$.

b. Démontrer l'identité $R^2P^2 = R^2P_\parallel^2+L^2$ (d'où l'expression (7.8.8) du hamiltonien).

c. Établir la forme de la quantité de mouvement radiale en réalisation "$\mathbf{r}$", soit

$$P_\parallel = -i\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r = -i\Big(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\Big)\,.$$

d. Montrer, à l'aide de l'expression (7.8.8) du hamiltonien d'un quanton, que l'opérateur laplacien peut s'écrire

$$\Delta = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r - \frac{L^2}{r^2}\,.$$

e. En déduire que la fonction $f(\mathbf{r}) = r^l Y_m^l(\theta,\varphi)$ est solution de l'équation de Laplace $\Delta f = 0$ dans tout l'espace, et qu'il en va de même pour la fonction $g(\mathbf{r}) = r^{-(l+1)} Y_m^l(\theta,\varphi)$ sauf à l'origine. [Les fonctions de laplacien nul sont appelées "harmoniques" en vertu du rôle qu'elles jouent en acoustique (problèmes de cavités résonantes). C'est pourquoi les fonctions Y_m^l qui leur sont associées sont appelées "harmoniques sphériques" — le terme "harmoniques angulaires" serait sans doute plus explicite.]

7.48 On veut établir la formule (7.6.55). Soit la fonction $F(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) := 1/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. On posera dans la suite $\cos\alpha := \hat{\mathbf{r}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_2$.

a. Montrer que la fonction F est harmonique par rapport à ses deux arguments, soit $\Delta_1 F = 0$ et $\Delta_2 F = 0$ (ssi $\mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2$).

b. On suppose $r_1 > r_2$. En considérant F comme fonction de $\mathbf{r}_1$ et en prenant l'axe zénithal dans la direction de $\mathbf{r}_2$, montrer que F se développe sur les fonctions harmoniques $r_1^{-(l+1)} P_l(\cos\alpha)$ selon

$$F(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \sum_{l=0}^{\infty} f_l(r_2)\, r_1^{-(l+1)} P_l(\cos\alpha)\,.$$

c. En considérant maintenant F comme fonction de $\mathbf{r}_2$ et en prenant l'axe zénithal dans la direction de $\mathbf{r}_1$, montrer que F se développe sur les fonctions harmoniques $r_2^l\, P_l(\cos\alpha)$ et que l'on peut donc écrire

$$F(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \sum_{l=0}^{\infty} g_l(r_1)\, r_2^l\, P_l(\cos\alpha)\,.$$

d. Des deux résultats précédents, tirer l'expression

$$F(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \sum_{l=0}^{\infty} c_l\, r_2^l\, r_1^{-(l+1)}\, P_l(\cos\alpha)\,,$$

où les coefficients c_l sont des nombres réels. Déterminer ces coefficients en spécialisant le développement de F au cas où les vecteurs $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$ sont parallèles (de sorte que $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = |r_1 - r_2|$).

e. Soit une fonction $\varphi(r_1,r_2)$ ne dépendant que des modules des vecteurs $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$. Montrer à partir de la formule (7.6.55) que l'on vient de prouver, que l'on a :

$$\int \mathrm{d}^3 r_1\, \mathrm{d}^3 r_2\, \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\, \varphi(r_1,r_2) = (4\pi)^2 \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^2 \int_r^\infty \mathrm{d}r'\, r' \big[\varphi(r,r') + \varphi(r',r)\big]\,,$$

les intégrations angulaires devenues élémentaires réduisant immédiatement une intégrale sextuple à une intégration double.

7.49 On considère un quanton tridimensionnel de masse m dans un potentiel harmonique isotrope $V(R) = \frac{1}{2} m\omega^2 R^2$. Commencer par dédimensionner le problème.

a. Montrer que l'équation de Schrödinger se factorise en coordonnées cartésiennes et la résoudre. Montrer que les niveaux d'énergie sont donnés par $E_{n_x,n_y,n_z} = \big(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\big)\omega$, et calculer leur degré de dégénérescence. Établir la forme des fonctions d'onde $\Psi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z)$ des états stationnaires.

On résout maintenant le problème en coordonnées sphériques, où les fonctions d'onde, d'après les résultats de la section 8, peuvent être mises sous la forme $\Psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = r^{-1} u_{n,l}(r)\, Y_m^l(\theta,\varphi)$, avec $n = 0, 1, 2, \ldots$ (indice discret, puisqu'il n'y a ici que des états liés) désignant le $(n+1)$ème niveau dans le sous-espace $\mathcal{H}_{l,m}$.

b. Utilisant les résultats de la section 8, écrire l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde radiale $u_{n,l}$. Quels sont les comportements asymptotiques de cette fonction quand $r \to 0$ (soit $u^{(0)}(r)$) et quand $r \to \infty$ (soit $u^{(\infty)}(r)$) ? Factorisant ces comportements, on définit la fonction $w_{n,l}$ telle que $u_{n,l} = u^{(0)}u^{(\infty)}w_{n,l}$; établir l'équation différentielle à laquelle obéit $w_{n,l}$. Montrer qu'un développement en série entière de $w_{n,l}$ conduit à une relation de récurrence à deux termes pour les coefficients de la série.

c. Étudier la convergence de cette série. Montrer que la condition de normalisation de la fonction d'onde permet de déterminer les niveaux d'énergie sous la forme $E_N = \big(N + \frac{3}{2}\big)\omega$, où dans chaque sous-espace $\mathcal{H}_{l,m}$, l'entier N dépend des entiers (n, l). Calculer la dégénérescence des niveaux et retrouver les résultats de **a**.

d. Établir la forme générale des fonctions d'onde et préciser leur relation avec celles déterminées en **a**. Esquisser les graphes des fonctions d'onde radiales pour les premiers niveaux.

7.50 On considère un quanton libre dans un état stationnaire de moment angulaire l, dont la fonction d'onde $\Psi_{E,l,m}$ (non-normalisable, rappelons-le) est donnée par (7.8.32).

a. Montrer que la valeur moyenne de son énergie cinétique rotationnelle, soit $\langle L^2/2mR^2\rangle_{E,l,m}$, est nulle.

b. Montrer qu'il en va de même pour une particule classique libre, en calculant son énergie cinétique rotationnelle en fonction du temps puis en effectuant une moyenne temporelle.

7.51 On s'intéresse à la description d'un quanton libre, tridimensionnel à l'aide de l'équation de Schrödinger écrite en coordonnées sphériques. Le potentiel constant (et que nous choisirons nul ici) qui caractérise cette situation est évidemment à symétrie sphérique, de sorte que s'applique la théorie de la section 8. On considère l'équation d'onde radiale (7.8.22) dans ce cas où $V = 0$. On pose $E = k^2/2m$.

a. Écrire l'équation d'onde radiale dédimensionnée en termes de la variable $\rho = kr$.

b. Montrer que ses solutions régulières à l'origine sont :
— pour $l = 0$, $u_0(\rho) = \sin\rho$;
— pour $l = 1$, $u_1(\rho) = \rho^{-1}\sin\rho - \cos\rho$;
— pour $l = 2$, $u_2(\rho) = (3\rho^{-2} - 1)\sin\rho - 3\rho^{-1}\cos\rho$.
(Les fonctions d'onde radiales $\psi_l(r) = r^{-1}u_l(r)$ sont les "fonctions de Bessel sphériques" usuellement notées j_l — voir section 8D.)
Quelle est la forme générale de la solution pour une valeur quelconque de l ?

c. On suppose que le quanton est enfermé dans une sphère aux parois infranchissables de rayon R (un puits de potentiel sphérique à fond plat de hauteur infinie). En imposant la condition à la limite adéquate en $r = R$, trouver les niveaux d'énergie du quanton $E_{n,0}$ pour $l = 0$ et $E_{n,1}$ pour $l = 1$. Montrer que l'énergie du niveau fondamental est $E_{0,0}$ et celle du premier état excité $E_{0,1}$.

d. On considère maintenant un puits de potentiel sphérique de hauteur finie V_0. Comment détermine-t-on dans ce cas les énergies des états liés du quanton ?

Cette théorie trouve une application dans l'étude des "bulles électroniques" dans l'hélium liquide. En effet, l'interaction entre les électrons et les atomes d'hélium est essentiellement répulsive, de sorte qu'il est énergétiquement avantageux pour un électron au sein de l'hélium liquide de créer une cavité sphérique vide autour de lui. On peut en première approximation considérer la paroi de la sphère comme infranchissable pour l'électron. Si R est le rayon de cette bulle électronique, l'énergie de l'électron $E^{(\text{él})}$ y prend pour valeur celle de l'un des niveaux calculés en **c**. Mais à cette énergie électronique, il faut ajouter l'énergie nécessaire pour créer la cavité, soit, en termes de la tension superficielle σ de l'hélium liquide, $E^{(\text{cav})} = 4\pi\sigma R^2$. L'énergie totale de la bulle électronique est donc $E^{(\text{tot})} = E^{(\text{él})} + E^{(\text{cav})}$. Pour chaque niveau électronique, le rayon de la bulle s'ajuste de façon à minimiser $E^{(\text{tot})}$.

e. Exprimer en fonction de la masse de l'électron m et de la tension superficielle σ les rayons d'équilibre de la bulle $R_{0,0}$ et $R_{0,1}$ pour les niveaux $E_{0,0}$ et $E_{0,1}$ respectivement, et les énergies totales correspondant au niveau fondamental et au premier niveau excité, soit $E_{0,0}^{(\mathrm{tot})}$ et $E_{0,1}^{(\mathrm{tot})}$ respectivement. Calculer les valeurs numériques de ces grandeurs (on donne $\sigma = 0{,}37 \times 10^{-3}\,\mathrm{N\,m^{-1}}$). Calculer la fréquence et la longueur d'onde du rayonnement capable de provoquer une transition de $E_{0,0}^{(\mathrm{tot})}$ à $E_{0,1}^{(\mathrm{tot})}$. Le spectre de photoabsorption de l'hélium liquide montre un pic aux environs de $3 \times 10^{13}\,\mathrm{Hz}$. Est-il raisonnable de l'attribuer à l'excitation du niveau $E_{0,1}^{(\mathrm{tot})}$ de la bulle électronique ?

f. En vérité, la paroi de la bulle n'est pas infranchissable, et le puits de potentiel sphérique qui la représente a une hauteur finie $V_0 \approx 1\,\mathrm{eV}$. Évaluer (à partir des résultats de la question **d**) les corrections à apporter au rayon et à l'énergie totale de la bulle dans le niveau fondamental et le premier niveau excité.

g. Il faut aussi tenir compte de la pression hydrostatique extérieure p sur l'hélium liquide (la cavité étant supposée vide, autrement dit à pression nulle). On doit donc inclure dans l'énergie totale un terme $E^{(\mathrm{pr})} = \frac{4}{3}\pi p R^3$. Évaluer (indépendamment de la question précédente) les corrections à apporter au rayon et à l'énergie totale de la bulle dans le niveau fondamental et le premier niveau excité ; les calculer numériquement pour $p = 1\,\mathrm{atm}$ et $p = 25\,\mathrm{atm}$ (pression de solidification de l'hélium liquide).

7.52 Nous allons étudier les propriétés des fonctions de Bessel $j_l(r)$, fonctions d'onde radiales du quanton libre de moment angulaire l donné, par une méthode étroitement liée aux idées du chapitre 6, partie IV, sur les potentiels partenaires. Nous écrivons l'équation (7.8.28) à laquelle obéit la fonction j_l sous la forme :

$$G_l\, j_l = j_l\ , \quad \text{avec } G_l := P_\parallel^2 + \frac{l(l+1)}{r^2}\ ,$$

(G_l est, à un facteur 2 près, le hamiltonien dédimensionné du quanton libre dans le sous-espace propre de moment angulaire l).

a. Montrer que pour $l = 0$, l'équation $G_0\, j_0 = j_0$ a pour solution régulière à l'origine $j_0 := r^{-1} \sin r$ (sa normalisation est choisie conventionnellement).

Afin de construire les fonctions de Bessel d'ordre supérieur, on définit les opérateurs auxiliaires

$$A_l := iP_\parallel + \frac{l+1}{r}\ , \qquad A_l^\dagger = -iP_\parallel + \frac{l+1}{r}\ .$$

b. Calculer le commutateur $[A_l^\dagger, A_l]$, puis démontrer les identités :

$$G_l = A_l\, A_l^\dagger\ , \qquad G_{l+1} = A_l^\dagger\, A_l\ .$$

Les hamiltoniens $\{\, G_l \mid l = 0, 1, \ldots\}$ sont donc ainsi successivement partenaires deux à deux (chapitre 6, section 13). En déduire que la fonction $A_l^\dagger\, j_l$ (resp. $A_l\, j_{l+1}$) est, à une constante près, identique à la fonction j_{l+1} (resp. j_l). On choisit la constante de façon que :

$$j_l := A_{l-1}^\dagger\, j_{l-1} = \Big(\prod_{k=0}^{l-1} A_k^\dagger\Big) j_0\ ,$$
$$j_{l-1} = A_{l-1}\, j_l\ .$$

c. Montrer que, en réalisation "r", les opérateurs auxiliaires s'écrivent

$$A_l = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} + \frac{l}{r} = -r^l \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} r^{-l}\ , \qquad A_l^\dagger = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} + \frac{l+2}{r}\ ,$$

et en déduire la formule :

$$j_l(r) = (-)^l r^l \Big(\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\Big)^l j_0(r)\,.$$

Calculer explicitement les fonctions de Bessel $j_1(r)$ et $j_2(r)$.

d. À partir de la forme explicite de $j_0(r)$ donnée en **a** et de la relation donnant j_l établie en **c**, obtenir les comportements asymptotiques de j_l à l'origine et à l'infini.

e. Démontrer à partir de **b** les relations :

$$(2l+1)j_l = r(j_{l-1} + j_{l+1})\,,$$
$$(2l+1)j_l' = l j_{l-1} - (l+1)j_{l+1}\,.$$

7.53 Les fonctions d'onde spatiales $j_l(pr)Y_m^l(\hat{\mathbf{r}})$ d'un quanton libre de moment angulaire l ne sont pas normalisables. Mais on peut les normaliser dans une sphère $\mathcal{S}$ de (grand) rayon D. Soit à calculer :

$$N_l(D) = \int_{\mathcal{S}} \mathrm{d}^3 r \left|j_l(pr)Y_m^l(\hat{\mathbf{r}})\right|^2 = \int_0^D \mathrm{d}r\, r^2 \left|j_l(pr)\right|^2 = \frac{1}{p^3}\int_0^{pD} \mathrm{d}\rho\, \rho^2 \left|j_l(\rho)\right|^2$$
$$= \frac{1}{p^3}\, I_l(pD)\,, \quad \text{où } I_l(x) \coloneqq \int_0^x \mathrm{d}\rho\, \rho^2 \left|j_l(\rho)\right|^2\,.$$

a. Calculer $I_0(x)$ et montrer que l'on a asymptotiquement $N_0(D) \sim D/2\rho^2$ lorsque $D \to \infty$.

b. Transformer l'intégrale définissant I_l en utilisant (pour l'*un* des facteurs j_l de l'intégrand) la formule $j_l = -j_{l-1}' + \frac{l-1}{r} j_{l-1}$ (voir exercice **7.52**) et en intégrant par parties. En utilisant enfin la formule $j_{l-1} = j_l' + \frac{l+1}{r} j_l$, démontrer la formule de récurrence :

$$I_l(x) = I_{l-1}(x) - x^2 j_l(x)\, j_{l-1}(x)\,.$$

c. Connaissant le comportement asymptotique de j_l, montrer que $N_l(D) \sim D/2\rho^2$ lorsque $D \to \infty$, pour *toutes* les valeurs de l.

7.54 On cherche à calculer les coefficients β_l du développement de l'onde plane sur les ondes sphériques (7.8.37).

a. Montrer que l'orthogonalité des harmoniques sphériques permet d'écrire :

$$\beta_l\, j_l(\rho) = \frac{2l+1}{2}\int_{-1}^{+1} \mathrm{d}u\, P_l(u)\, e^{i\rho u}\,.$$

b. On considère cette égalité au voisinage de l'origine. Déduire du comportement à l'origine des fonctions de Bessel (7.8.31) que l'on peut écrire :

$$\beta_l\, \frac{2^l\, l!}{(2l+1)!} = \frac{2l+1}{2}\frac{i^l}{l!}\int_{-1}^{+1} \mathrm{d}u\, P_l(u)\, u^l\,.$$

c. Montrer, à partir de la formule de Rodrigues (voir exercice **7.28f**), que l'on a :

$$P_l(u) = \frac{1}{2^l\, l!}\, 2l(2l-1)\ldots(l+1)u^l + Q_{l-1}(u)\,,$$

où Q_{k-1} est un polynôme de degré $(k-1)$.

d. Montrer que tout polynôme de degré n est une combinaison linéaire de polynômes de Legendre de degré maximal n. Déduire de cette propriété que le polynôme Q_{l-1} est orthogonal à P_l,

$$\int_{-1}^{+1} \mathrm{d}u\, P_l(u)\, Q_{l-1}(u) = 0\,,$$

et obtenir à partir de cette remarque la valeur de l'intégrale $\int_{-1}^{+1} \mathrm{d}u\, P_l(u)\, u^l$.

e. Revenant à **b**, obtenir finalement (après compensation miraculeuse des facteurs constants) la valeur $\beta_l = i^l(2l+1)$.

7.55 Pour déterminer les coefficients inconnus dans le développement de l'onde plane en ondes sphériques, on commence par récrire (7.8.37) en posant $\rho = pr$ et $u = \cos\theta$, soit :

$$e^{i\rho u} = \sum_{l=0}^{\infty} \beta_l \, j_l(\rho) \, P_l(u) \, .$$

a. Considérant le cas particulier $\rho = 0$, montrer que $\beta_0 = 1$.

b. Dérivant l'expression proposée par rapport à ρ, montrer que

$$i \sum_{l=0}^{\infty} \beta_l \, j_l(\rho) \, u \, P_l(u) = \sum_{l=0}^{\infty} \beta_l \, j_l'(\rho) \, P_l(u) \, .$$

c. Compte tenu de la propriété des polynômes de Legendre, $(2l+1)uP_l = (l+1)P_{l+1} + lP_{l-1}$ (démontrée à l'exercice **7.28e**), en déduire que

$$i \left(\frac{l}{2l-1} \, \beta_{l-1} \, j_{l-1} + \frac{l+1}{2l+3} \, \beta_{l+1} \, j_{l+1} \right) = \beta_l \, j_l'(\rho) \, .$$

d. Compte tenu de la propriété des fonctions de Bessel sphériques, $(2l+1)j_l' = lj_{l-1} - (l+1)j_l$ (démontrée à l'exercice **7.52e**), en déduire la relation de récurrence

$$\frac{1}{2l+1} \, \beta_l = \frac{i}{2l-1} \, \beta_{l-1} \, .$$

Montrer enfin que celle-ci se résout en $\beta_l = i^l \, (2l+1) \, \beta_0$.

[D'après A. Messiah, *Mécanique quantique*, Dunod, Paris, 1995.]

7.56 Expliciter les éléments de la matrice de rotation $\mathsf{D}^{(1/2)}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$ pour le spin 1/2 :

a. Vérifier qu'elle est unitaire.

b. En utilisant la représentation $\mathcal{D}^{(1/2)}$, déterminer l'axe $\hat{\mathbf{n}}$ et l'angle α de la rotation combinée $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}_1}(\alpha_1) \, \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}_2}(\alpha_2) = \mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$.

7.57 On considère la représentation $\mathcal{D}^{(1/2)}$ du groupe des rotations dans la paramétrisation par les angles d'Euler.

a. Écrire les matrices $\mathsf{D}^{(1/2)}(\varphi, \theta, \chi)$.

b. En déduire l'angle et l'axe de la rotation $\mathsf{R}(\varphi, \theta, \chi)$.

7.58 Soit $h^{(1/2)}$ l'espace de Hilbert de dimension 2 des états de spin. On rappelle que toute matrice hermitique dans $h^{(1/2)}$ peut s'écrire sous la forme :

$$\mathsf{A} = a_0 \, \mathrm{I} + \mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma} \, ,$$

où (a_0, a_1, a_2, a_3) sont réels (voir exercice **1.24**). On considère la matrice transformée de A par une rotation $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$,

$$\mathsf{A}' = \left[\mathsf{D}^{(1/2)}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha) \right]^{-1} \mathsf{A} \, \mathsf{D}^{(1/2)}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha) \, ,$$

qui s'écrit nécessairement

$$\mathsf{A}' = a_0' \, \mathrm{I} + \mathbf{a}' \cdot \boldsymbol{\sigma} \, .$$

Expliciter les lois de transformation de $(a_0, \mathbf{a})$ en $(a_0', \mathbf{a}')$ sous la rotation $\mathsf{R}_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)$.

7.59 **a.** Calculer le commutateur $[\mathbf{G}, \Sigma]$ du générateur des transformations de Galilée avec l'hélicité (voir (5.6.5) et (7.9.7)).

b. Montrer que la valeur moyenne de ce commutateur dans un état propre de quantité de mouvement $|\mathbf{p}\rangle \otimes |u\rangle$, où $|u\rangle$ désigne un état de spin quelconque, tend vers zéro lorsque $|\mathbf{p}| \to \infty$. En déduire que dans cette limite, l'hélicité devient invariaante de Galilée.

7.60 On veut expliciter le découplage des états d'hélicité lorsque la vitesse du quanton croît indéfiniment. Considérons ainsi l'action d'une transformation de Galilée de vitesse $\mathbf{v}$ sur un état propre d'hélicité (supposé également, pour simplifier les choses, état propre de la quantité de mouvement).

a. Montrer que, en notant $\mathbf{p}' \coloneqq \mathbf{p} - m\mathbf{v}$:

$$U(\mathbf{v})|s,\mu\rangle = \Delta^{(s)}(\beta)|s,\mu\rangle_\Sigma \,,$$

où β est l'angle entre $\hat{\mathbf{p}}$ et $\hat{\mathbf{p}}'$, $\cos\beta = \hat{\mathbf{p}}\cdot\hat{\mathbf{p}}'$, et $\Delta^{(s)}(\beta)|s,\mu\rangle_\Sigma \coloneqq \mathcal{D}^{(s)}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}'})\,\mathcal{D}^{(s)}(\rho_{\hat{\mathbf{p}}}^{-1})\,|s,\mu\rangle$.

b. Montrer que l'angle β tend vers zéro lorsque $p \to \infty$, en établissant :

$$\beta \underset{p\gg mv}{\sim} \frac{m|\mathbf{v}\wedge\mathbf{p}|}{p^2} \,.$$

c. En déduire que, dans cette même limite :

$$U(\mathbf{v})|s,\mu\rangle_\Sigma \underset{p\to\infty}{\to} |s,\mu\rangle_\Sigma \,,$$

et que les états propres d'hélicité deviennent invariants par transformation de Galilée.

7.61 On avance parfois l'argument suivant pour "démontrer" que la masse du photon est rigoureusement nulle. Le calcul de la densité d'énergie du rayonnement du corps noir (voir *Rudiments*, chapitre 7, section 5Bc, et exercice 6.5c) fait intervenir la multiplicité des états de polarisation du photon, soit un facteur 2. Si sa masse était non-nulle, sa multiplicité de spin serait égale à 3, et ce facteur entraînerait une hausse de 50% dans la densité d'énergie donnée par la formule de Planck, ce qui est évidemment incompatible avec les observations. Il est pourtant difficile d'accepter que la dépendance d'une quantité physique si importante puisse varier de façon discontinue avec la masse du photon. On a peine à croire que des expériences menées avec une précision finie puissent permettre d'attribuer une valeur rigoureusement nulle à la masse du photon. De fait, l'argument est fallacieux, et l'adéquation expérimentale de la formule de Planck ne permet pas cette conclusion. Trouver le contre-argument décisif.
[Indication : ne pas oublier que la formule de Planck est une formule valable *si et seulement si* l'équilibre thermodynamique est réalisé...]

7.62 Soient $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$ deux moments angulaires indépendants. On considère l'opérateur

$$\mathbf{G} = \mathbf{J}_1 - \mathbf{J}_2 \,.$$

a. L'opérateur $\mathbf{G}$ représente-t-il un moment angulaire ?

b. Quelles sont les valeurs propres de G^2 ?

7.63 Soient $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$ deux moments angulaires indépendants. On considère l'opérateur

$$\mathbf{F} = \mathbf{J}_1 \wedge \mathbf{J}_2 \,.$$

a. Calculer son module F^2 en terme de $\mathbf{J}_1\cdot\mathbf{J}_2$. Quelles sont les valeurs propres de F^2 ?

b. Calculer les commutateurs des composantes cartésiennes de $\mathbf{F}$ prises deux à deux.

7.64 On s'intéresse à la composition d'un moment angulaire orbital l et d'un spin 1/2. Autrement dit, on recherche les valeurs propres de J^2 où

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \,,$$

avec $L^2 = l(l+1)$ et $S^2 = \frac{1}{2}\,(\frac{1}{2}+1)$.

a. Montrer que

$$(\mathbf{S}\cdot\mathbf{L})^2 = \tfrac{1}{4}\,L^2 - \tfrac{1}{2}\,\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}\,.$$

b. Déterminer les coefficients α et β pour que l'opérateur

$$\Pi := \alpha\, I + \beta\, \mathbf{S}\cdot\mathbf{L}$$

soit un projecteur. Montrer que l'on obtient ainsi deux projecteurs que l'on notera Π_+ (pour la plus grande valeur de α) et Π_- (pour la plus petite). Montrer que Π_+ et Π_- sont orthogonaux et complémentaires.

c. Exprimer $\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}$ comme combinaison linéaire de Π_+ et Π_-. En déduire que J^2 s'écrit :

$$J^2 = \left(l^2 + 2l + \tfrac{3}{4}\right)\Pi_+ + \left(l^2 - \tfrac{1}{4}\right)\Pi_-\,.$$

d. Montrer que Π_+ et Π_- sont les projecteurs sur les sous-espaces propres de J^2. En déduire les valeurs propres j du moment angulaire total $\mathbf{J}$ et la dimension des sous-espaces propres correspondants.

e. Soit $|u\rangle = |l, m; \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle$ un vecteur propre commun à $\left\{L^2, L_z; S^2, S_z\right\}$ écrit avec les notations standards. Calculer les normes des vecteurs $|v_+\rangle = \Pi_+|u\rangle$ et $|v_-\rangle = \Pi_-|u\rangle$. En déduire la valeur des coefficients de Clebsch-Gordan $\langle l, \tfrac{1}{2}; j, m'|l, m; \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle$.

7.65 On cherche à calculer les coefficients de Clebsch-Gordan $\langle j_1, j_2; j, m|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ dans les cas particuliers où $j = j_1 + j_2$ et $m = j_1 + j_2$ ou $j_1 + j_2 - 1$.

a. Montrer que (moyennant une convention de phase)

$$\langle j_1, j_2; j_1 + j_2, j_1 + j_2|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = \delta_{m_1\, j_1}\,\delta_{m_2\, j_2}\,.$$

b. Montrer que

$$\langle j_1, j_2; j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = \alpha\,\delta_{m_1\, j_1}\,\delta_{m_2\, j_2 - 1} + \beta\,\delta_{m_1\, j_1 - 1}\,\delta_{m_2\, j_2}\,,$$

où les coefficients α_1 et α_2 restent à calculer.

c. Pour ce faire, considérer l'élément de matrice $\langle j_1, j_2; j_1+j_2, j_1+j_2-1|\, J_-\, |j_1, j_1; j_2, j_2\rangle$. En utilisant l'action de $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ sur le ket et de son hermitique conjugué J_+ sur le bra, obtenir la relation :

$$\sqrt{j_1}\,\alpha_1 + \sqrt{j_2}\,\alpha_2 = \sqrt{j_1 + j_2}\,.$$

d. Montrer que, par ailleurs, on doit avoir

$$|\alpha_1|^2 + |\alpha_2|^2 = 1\,.$$

e. En déduire, moyennant un choix de phase convenable, les formules

$$\begin{cases} \langle j_1, j_2; j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1|j_1, j_1; j_2, j_2 - 1\rangle = \sqrt{\dfrac{j_2}{j_1 + j_2}}\,, \\[2ex] \langle j_1, j_2; j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1|j_1, j_1 - 1; j_2, j_2 - 1\rangle = \sqrt{\dfrac{j_1}{j_1 + j_2}}\,. \end{cases}$$

7.66 On considère la composition de trois moments angulaires. Soit $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3$ le moment angulaire total résultant de l'addition de trois moments angulaires donnés j_1, j_2, j_3.
Déterminer les valeurs propres de $\mathbf{J}^2$ et leur multiplicité dans les cas suivants :

a. $j_1 = j_2 = j_3 = \tfrac{1}{2}$;

b. $j_1 = j_2 = \tfrac{1}{2}$, $j_3 = 1$;

c. $j_1 = \tfrac{1}{2}$, $j_2 = j_3 = 1$;

d. $j_1 = j_2 = j_3 = 1$.

7.67 On considère la composition de N moments angulaires j égaux. Déterminer les valeurs propres J du moment angulaire total et leur multiplicité pour $N = 1, 2, \ldots, 8$ dans les cas :

a. $j = 1/2$;

b. $j = 1$.

7.68 On considère un système de deux quantons. En passant de leurs positions et quantités de mouvement individuelles $(\mathbf{R}_1, \mathbf{P}_1)$ et $(\mathbf{R}_2, \mathbf{P}_2)$ aux grandeurs globales (R, P) et relatives $(\mathbf{R}, \mathbf{P})$ — voir chapitre 5, section 7C —, montrer que la somme des moments angulaires orbitaux des deux quantons est égale à la somme du moment angulaire orbital du système global et du moment angulaire orbital relatif.

7.69 Étudier les distributions angulaire, c'est-à-dire les densités de probabilité de répartition angulaire $\rho(\theta, \varphi)$

a. du photon émis dans la désintégration gamma d'un noyau de spin $1/2$;

b. du pion émis dans la désintégration d'un méson de spin 1.

7.70 Soit $\mathbf{A}$ un opérateur vectoriel, représentant une certaine grandeur physique d'un quanton. On utilisera dans cet exercice :
— tantôt les composantes cartésiennes A_k $(k = 1, 2, 3)$;
— tantôt les composantes A_q $(q = +, 0, -)$, définies par

$$A_0 = A_3 \,, \qquad A_\pm = A_1 \pm i\, A_2 \,.$$

Le but de l'exercice est de montrer l'existence de "règles de sélection" pour les éléments de matrice $\langle j, m|\, A_q \,|j', m'\rangle$ des composantes de $\mathbf{A}$ entre vecteurs propres de J^2 et J_0, où $\mathbf{J}$ est l'opérateur moment angulaire total du quanton. Il s'agit d'un cas particulier du théorème de Wigner-Eckart.

a. Rappeler l'expression des commutateurs du type $[J_k, A_l]$ $(k, l = 1, 2, 3)$.

b. Montrer que

$$[J_0, A_q] = q\, A_q \,, \quad (q = +, 0, -).$$

c. Prenant l'élément de matrice du commutateur précèdent entre états propres de J^2 et J_0 montrer que $\langle j, m|\, A_q \,|j', m'\rangle$ est nul sauf s'il existe une certaine relation (à établir !) entre m, m' et q.

d. Calculer les commutateurs $[J^2, A_q]$, puis $[J^2, [J^2, A_q]]$. En déduire l'égalité :

$$-(J^2)^2\mathbf{A} + 2\, J^2\mathbf{A}\, J^2 - \mathbf{A}\,(J^2)^2 + \alpha\,(J^2\mathbf{A} + \mathbf{A}\, J^2) = \beta\,(\mathbf{J}\cdot\mathbf{A})\,\mathbf{J} \,,$$

α et β étant des constantes numériques que le calcul précisera.

e. En tirer une relation exprimant les éléments de matrice de A_μ en fonction des éléments de matrice de $\mathbf{J}\cdot\mathbf{A}$ et de J_q.

f. Comment se transforme $\mathbf{J}\cdot\mathbf{A}$ par rotation ? Quelles relations doit-il y avoir entre j_1 et j_2, et m_1 et m_2, pour qu'un élément de matrice $\langle j_1, m_1|\, \mathbf{J}\cdot\mathbf{A} \,|j_2, m_2\rangle$ ne soit pas nul ?

g. En déduire que l'élément de matrice $\langle j, m|\, A_q \,|j', m'\rangle$ est nul sauf pour certaines valeurs (lesquelles ?) de $j - j'$. Retrouver ainsi le résultat (7.10.59).

Chapitre 8

La diffusion

Il existe deux grandes méthodes pour étudier les interactions entre quantons. Soit on considère un système où ces quantons sont liés et l'on tente de remonter des propriétés du système aux interactions entre ses constituants : ainsi l'étude des niveaux d'énergie des atomes et des molécules nous renseigne-t-elle sur les interactions coulombiennes entre électrons et noyaux. Soit on fait interagir les quantons momentanément dans une certaine région de l'espace et l'on étudie la façon dont ces interactions modifient leurs propriétés initiales. Le plus souvent, on lance certains de ces quantons, les *projectiles*, sur d'autres qui forment une *cible*, et l'on mesure la déflexion (mais aussi les changements d'énergie ou de spin) des premiers après interaction. On a pris l'habitude d'appeler "diffusion" ce genre de phénomène, ce qui n'est peut-être pas la terminologie la plus appropriée, le terme renvoyant plutôt à une dissémination progressive dans l'espace (diffusion d'un gaz dans un autre, de la chaleur dans un milieu, diffusion des connaissances, radiodiffusion) ; l'anglais "scattering" (dispersion, éparpillement) propose une autre image, sans doute meilleure, des processus considérés ici.

Ce chapitre est consacré à l'analyse théorique des expériences de diffusion. Les états stationnaires adaptés à ce genre de situation correspondent au spectre continu du hamiltonien d'interaction, contrairement aux états liés qui relèvent du spectre discret. Ils ne sont donc pas normalisables, ce qui conduit à une certaine sophistication des méthodes de description et de traitement. La théorie quantique de la diffusion est un immense domaine. Nous étudierons ici la modélisation la plus simple du phénomène : le projectile sera un quanton élémentaire, et la cible sera assimilée à une zone de l'espace où ce quanton subit l'influence d'un certain potentiel. Malgré sa simplicité, ce modèle s'applique cependant directement à la diffusion mutuelle élastique de deux quantons, après séparation du mouvement du centre d'inertie (voir chapitre 5, section 7).

1 La diffusion par un potentiel à une dimension

Comme précédemment, nous commençons par considérer un quanton évoluant dans un monde à une dimension. Cette simplification géométrique considérable n'est pas inutile au premier abord d'une situation nouvelle puisque dépendant du temps et ne relevant donc plus directement d'une description par des états stationnaires. Les concepts essentiels, déjà introduits dans *Rudiments*,

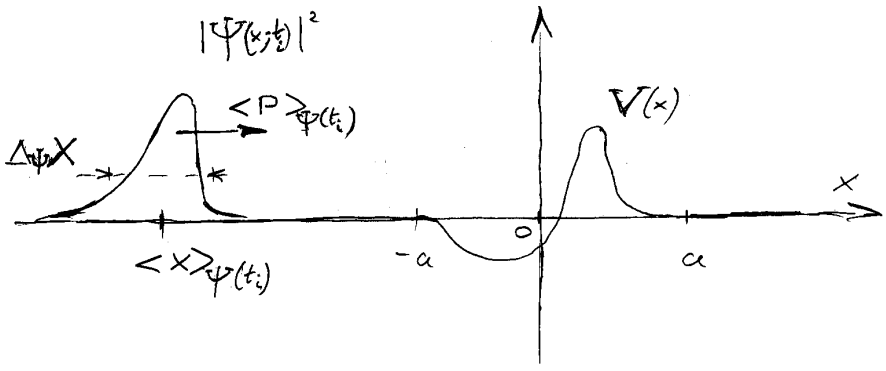


FIG. 8.1 – **Prémisses d'une expérience de diffusion**
Le quanton est soumis à un potentiel $V(x)$ de portée finie a. L'allure de la densité de probabilité en position du quanton, $|\Psi(x;t)|^2$, est représentée à l'instant t_i, alors que le quanton se dirige, librement, vers la région où agit le potentiel.

chapitre 6, sections 3 et 4, se dégageront ainsi, sans complication inutile, du formalisme maintenant établi. Mais cette réduction à une dimension ne présente pas qu'un intérêt pédagogique. Bien des situations réalistes sont susceptibles d'une telle modélisation, soit que le quanton soit confiné à un "tuyau" (une barrière cylindrique infranchissable, tout au moins à basse énergie), soit au contraire qu'il jouisse d'une totale liberté, et de l'évolution triviale s'ensuivant, selon deux dimensions (par exemple un neutron incident sur un matériau, normalement à la surface de celui-ci).

A La séquence initiale

Le quanton, incident sur un centre diffuseur, évolue librement avant d'atteindre la région où il va subir les effets du diffuseur. Dans cette région d'interaction, le potentiel $V(x)$ est non nul. (Nous envisageons d'abord le cas où $V(x)$ a la même limite lorsque $x \to \pm\infty$, et suivant la coutume nous adoptons cette valeur limite pour origine des énergies.) À un instant donné, disons "initial" t_i, la situation a l'allure représentée sur la figure **8.1**. En réalisation "x", la fonction d'onde $\Psi(x;t_\mathrm{i})$ est concentrée, sur une largeur $\Delta_{\Psi(t_\mathrm{i})}X$, autour d'une position moyenne $\langle X\rangle_{\Psi(t_\mathrm{i})} \ll a$, où a est la portée du potentiel, l'origine étant choisie dans la zone d'action du potentiel. Le quanton se dirigeant vers les x croissants a une valeur moyenne de quantité de mouvement $\langle P\rangle_{\Psi(t_\mathrm{i})}$ positive.

Qu'allons-nous maintenant pouvoir dire du futur de ce quanton dont l'équation de Schrödinger,

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x;t) = \Big[-\frac{1}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\Big]\Psi(x;t)\,, \tag{8.1.1}$$

régit l'évolution. La seule période marquante dans cette évolution est lorsque le quanton se trouve dans la zone d'action du diffuseur ($|x| < a$). Prenons l'origine des temps, $t_0 = 0$, quelque part dans cette période guère accessible directement à l'expérience. Ainsi, partant d'une fonction d'onde $\Psi(x;t)$ dont le comportement asymptotique, pour $t \to -\infty$, décrit un quanton libre, localisé, se mouvant

vers le centre diffuseur, notre tâche est de déterminer son comportement asymptotique lorsque $t \to \infty$.

Pour analyser ce problème dépendant du temps, nous allons nous appuyer sur les solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger correspondant aux états de diffusion (chapitre 5, section 5E). Revenons plus à loisir sur celles-ci. De par sa structure même, l'équation de Schrödinger admet des solutions, dites stationnaires, produits d'une fonction de la position et d'une fonction du temps, de la forme $\Phi(x,t) = \varphi(x)\, e^{-iEt}$, où la fonction $\varphi(x)$ est solution de

$$\varphi''(x) = 2m\big[V(x) - E\big]\varphi(x)\,, \tag{8.1.2}$$

avec E réel. Lorsque ces solutions ont une signification physique (états liés si elles sont de carré sommable, ou états de diffusion si $E > V(\pm\infty)$), le paramètre E, valeur propre du hamiltonien, est l'énergie. À l'écart du centre diffuseur (régions $|x| > a$), l'équation devient

$$\varphi''(x) = -2mE\varphi(x)\,, \tag{8.1.3}$$

admettant, dans le cas $E > V(\pm\infty) = 0$ qui nous occupe dorénavant, deux solutions indépendantes proportionnelles à $e^{\pm ipx}$ avec

$$p := \sqrt{2mE}\,. \tag{8.1.4}$$

La solution générale est donc de la forme :

$$\varphi(x) = \begin{cases} a_+\, e^{ipx} + a_-\, e^{-ipx}\,, & \text{pour } x < -a, \\ ?\,, & \text{pour } -a < x < a, \\ b_+\, e^{ipx} + b_-\, e^{-ipx}\,, & \text{pour } x > a. \end{cases} \tag{8.1.5}$$

Mais pour un potentiel $V(x)$ à variation bornée, $\varphi(x)$ aussi bien que sa dérivée doivent être continues en tout point, voir chapitre 5, section 5C. Ces deux conditions ne laissent indépendantes que deux constantes (comme il se doit pour la solution générale d'une équation du second ordre) parmi a_+, a_-, b_+ et b_-. Pour les raisons mentionnées à la fin de la section 5E, chapitre 5, c'est le choix $b_- = 0$, autrement dit pas de source à droite, qui va s'avérer utile, tandis que par pure commodité nous choisissons $a_+ = 1$ (avec encore moins de signification physique qu'un facteur de normalisation... puisque cette solution n'est pas normalisable !). Enfin, autre énergie, autre p, autres solutions stationnaires que, pour celles qui seront l'objet de notre sollicitude, nous écrirons :

$$\Phi_p(x;t) = \varphi_p(x)\, e^{-i\frac{p^2}{2m}t}\,, \tag{8.1.6}$$

avec

$$\varphi_p(x) = \begin{cases} e^{ipx} + A_{\rm r}(p)\, e^{-ipx}\,, & \text{pour } x < -a, \\ \cdots\,, & \text{pour } -a < x < a, \\ A_{\rm t}(p)\, e^{ipx}\,, & \text{pour } x > a, \end{cases} \tag{8.1.7}$$

seule la résolution de (8.1.2) pouvant éventuellement conduire à la détermination effective des amplitudes $A_{\rm r}$ et $A_{\rm t}$, dites de réflexion et de transmission. (Nous abandonnons les notations $\mathfrak{r}$ et $\mathfrak{t}$ du chapitre 5 car en trois dimensions il n'y aura plus de distinction réflexion/transmission.)

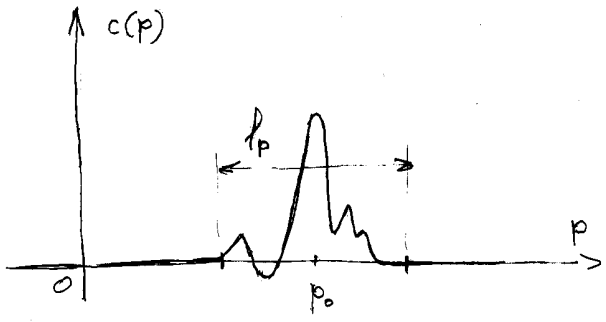


FIG. 8.2 – **Amplitude de superposition**
En combinant les fonctions d'onde stationnaires de diffusion avec cette amplitude, on représente un quanton dont la quantité de mouvement est relativement bien spécifiée : $\langle P\rangle \approx p_0$, $\Delta P \approx l_p$.

Ayant montré l'existence de ces solutions, parmi d'autres, de l'équation de Schrödinger, reste à en justifier l'utilité ! Envisageons-en pour cela une superposition

$$\begin{aligned}\Psi(x;t) &:= \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p\, c(p)\, \Phi_p(x;t) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p\, c(p)\, \varphi_p(x)\, e^{-i\frac{p^2}{2m}\,t}\,,\end{aligned} \tag{8.1.8}$$

qui, étant donnée la linéarité de l'équation de Schrödinger, est tout aussi bien solution (non stationnaire quand même) de celle-ci, quels que soient les "coefficients", autrement dit l'amplitude de superposition $c(p)$. Pour faire simple, essayons une amplitude $c(p)$ réelle, non nulle dans une région de largeur l_p autour de la valeur p_0, voir figure **8.2**. La superposition offre-t-elle alors la ressemblance souhaitée avec la figure **8.1** ? Nous allons pour cela examiner, région par région, l'allure de l'évolution temporelle de la superposition (8.1.8).

B À gauche

Commençons par la région à gauche, où la superposition revêt donc la forme

$$\begin{aligned}\Psi(x;t) = &\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p\, c(p)\, e^{i\left(px-\frac{p^2}{2m}\,t\right)} \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p\, c(p)\, A_{\mathrm{r}}(p)\, e^{-i\left(px+\frac{p^2}{2m}\,t\right)}\,, \qquad \text{pour } x < -a.\end{aligned} \tag{8.1.9}$$

À cause de la forme de l'amplitude $c(p)$, seules les valeurs de p voisines de p_0 contribuent effectivement aux intégrales apparaissant dans cette expression. L'idée est donc de développer les exposants en puissances de $p - p_0$, moyennant quoi

la première intégrale s'écrit

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p\, c(p)\, e^{i\left(px-\frac{p^2}{2m}\,t\right)} &\\ &= \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p\, c(p)\, e^{\,i\left[p_0x-\frac{p_0^2}{2m}\,t+(p-p_0)\left(x-\frac{p_0}{m}\,t\right)+\frac{(p-p_0)^2}{2m}\,t\right]}\\ &\approx e^{i\left(p_0x-\frac{p_0^2}{2m}\,t\right)}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p\, c(p)\, e^{i(p-p_0)\left(x-\frac{p_0}{m}\,t\right)}\,, \qquad (8.1.10)\end{aligned}$$

en négligeant le terme quadratique dans la mesure où l'amplitude $c(p)$ est "piquée" et où $|t|$ nest pas trop grand (autrement dit, en évacuant l'effet d'*élargissement du paquet d'ondes*, chapitre 5, section 4E). Introduisant les fonctions

$$\theta_{\mathrm{i}}(x;t) := p_0\,x-\frac{p_0^2}{2m}\,t\,, \qquad (8.1.11)$$

et surtout

$$F(u) := \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p\, c(p)\, e^{i(p-p_0)u}\,, \qquad (8.1.12)$$

on peut ainsi écrire

$$\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p\, c(p)\, e^{i\left(px-\frac{p^2}{2m}\,t\right)} \approx \Psi_{\mathrm{i}}(x;t)\,, \qquad \text{pour } x<-a, \qquad (8.1.13)$$

avec

$$\Psi_{\mathrm{i}}(x;t) := e^{i\theta_{\mathrm{i}}(x;t)}\,F\Big(x-\frac{p_0}{m}\,t\Big)\,. \qquad (8.1.14)$$

N'ayant pas à faire cas de la phase θ_{i}, il ne nous reste qu'à étudier les valeurs prises par la fonction F. L'intégrale qui la définit n'a rien de mystérieux si l'on se souvient qu'elle signifie, par définition :

$$F(u)=\lim_{\delta p\to 0}\delta p\sum_{n=-\infty}^{+\infty}c(p_n)\,e^{i(p_n-p_0)u}\,, \qquad \text{avec } p_n=p_0+n\,\delta p. \qquad (8.1.15)$$

Pour faire bien, on peut appeler cela une intégrale de Riemann, mais, plus utile pour nous, cette expression suggère une approximation (chère aux analystes numériciens sous le nom de *formule des trapèzes*),

$$F(u)\approx\delta p\sum_{n=-\infty}^{+\infty}c(p_n)\,e^{i(p_n-p_0)u}\,, \qquad (8.1.16)$$

loisible dans la mesure où δp, tout en étant fini, est petit par rapport à la largeur l_p typique du domaine où $c(p)$ varie. Au delà de ce domaine, $c(p)$ est d'ailleurs nulle et donc, dès lors qu'on a choisi une valeur de δp, ne contribuent effectivement à la somme qu'un certain nombre de valeurs de n, telles que $|p_n-p_0|<l_p/2$. On peut maintenant s'appuyer sur une représentation dans laquelle chaque terme de la somme, un nombre complexe de module $c(p)$ et d'argument $(p_n-p_0)u$, est graphiquement équivalent à un vecteur. La figure **8.3** montre cette *construction de Fresnel* pour deux valeurs de u typiques et permet de conclure que $|F(u)|$ est maximal pour $u\approx 0$ et n'a de toute façon de valeur notable

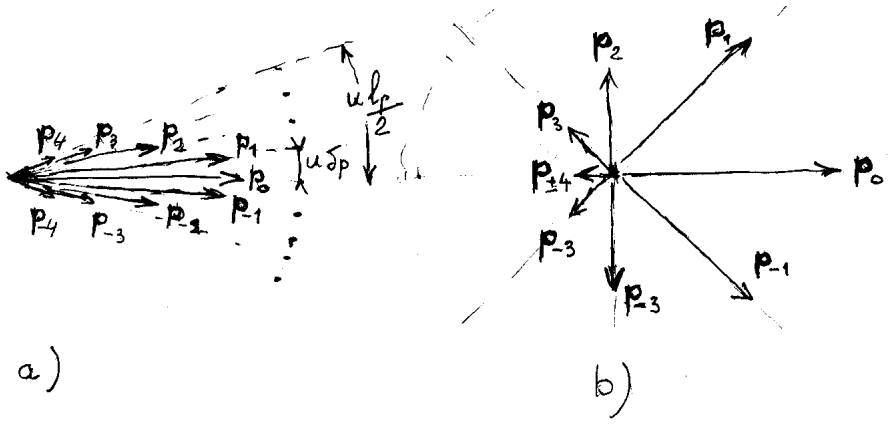


FIG. 8.3 – **Construction de Fresnel**
Chaque terme complexe de la somme $\sum_{-\infty}^{\infty} c(p_n)\, e^{i(p_n-p_0)u}$, avec $p_n = p_0 + n\,\delta p$, est représenté graphiquement par un vecteur $\mathbf{p}_n$ de module $c(p_n) = c(p_0 + n\,\delta p)$ et d'angle polaire $(p_n - p_0)u = n\,u\,\delta p$. L'amplitude $c(p_n)$ est, pour cette illustration, prise strictement nulle lorsque $|p_n - p_0| > l_p/2$. Ayant choisi ici un pas $\delta p = l_p/8$, seuls les vecteurs $\mathbf{p}_{-4}$ à $\mathbf{p}_4$ sont non nuls et contribuent à la somme. Remarquons que ces vecteurs extrêmes ont pour angles polaires $\pm u\, l_p/2$.
a) Lorsque $u \ll 2\pi/l_p$, les vecteurs sont quasi alignés. Le module de leur somme (non représentée) est maximal.
b) Dès lors que $u \gtrsim 2\pi/l_p$, les vecteurs se répartissent dans toutes les directions. Le module de leur somme est relativement négligeable.

que dans la mesure où $u \lesssim 2\pi/l_p$. Le module de $F(u)$ prend donc ses valeurs dans un domaine centré à l'origine, de largeur $l_u \gtrsim 2\pi/l_p$. (Nous n'avons justifié ici que l'égalité. Il y a inégalité lorsque $c(p)$ est complexe, avec un argument dépendant de p.) Nous n'avons retrouvé là rien d'autre qu'une propriété des transformées de Fourier — dont l'inégalité de Heisenberg est un autre avatar — par un procédé d'évaluation de l'intégrale apparenté à la *méthode de la phase stationnaire*.

Nous avons ainsi une idée de l'allure de la fonction $\Psi_{\rm i}(x;t)$ dont la figure **8.4** représente le module en fonction de x à différents instants t. Nous nous intéressons, pour l'instant, au comportement de la superposition (8.1.8) dans la région à gauche ($x < -a$) où elle a l'expression (8.1.9), et la fonction $\Psi_{\rm i}(x;t)$ ne nous concerne donc que dans cette région. Nous voyons qu'elle n'y est non nulle que lorsque $t < 0$ et qu'elle s'y propage sans déformation (tout au moins pour des temps pas trop longs) à la vitesse p_0/m. Toutefois, l'équation (8.1.14) définit parfaitement la fonction $\Psi_{\rm i}(x;t)$ pour tout x, et l'aspect de celle-ci dans la région à droite —où elle poursuit, aussi virtuellement qu'impertubablement, sa propagation— nous sera utile par la suite.

Revenant à l'expression (8.1.9), examinons le comportement de la deuxième intégrale. En faisant apparaître module $|A_{\rm r}(p)|$ et argument $\delta_{\rm r}(p)$ de l'amplitude

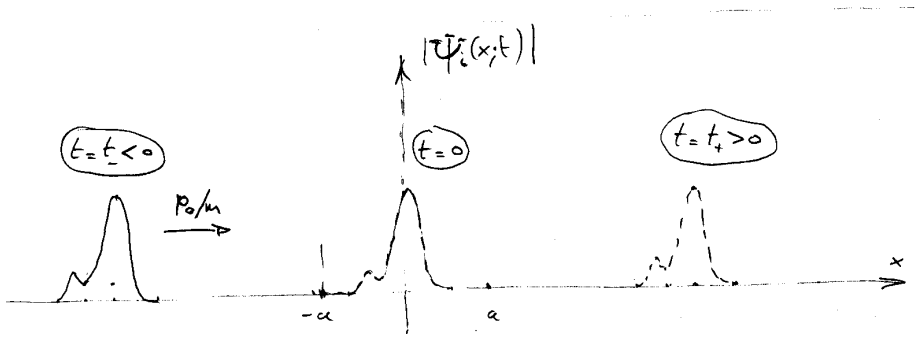


FIG. 8.4 – **Le paquet d'ondes incident**
La fonction $\Psi_{\rm i}(x;t)$ n'a de signification directe que dans la région $x < -a$, mais son aspect dans la région $x > a$ sera utile pour la suite. Son module se propage à la vitesse k_0/m et ne se manifeste dans la région $x < -a$ qu'aux temps négatifs.

$A_{\rm r}(p)$, puis en développant à nouveau en puissances de $p - p_0$, il vient :

$$\begin{aligned}
&\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p\, c(p)\, A_{\rm r}(p)\, e^{-i\left(px+\frac{p^2}{2m}t\right)} \\
&\qquad = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p\, c(p)\, |A_{\rm r}(p)|\, e^{-i\left[px+\frac{p^2}{2m}t-\delta_{\rm r}(p)\right]} \\
&\qquad = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p\, c(p) \left[|A_{\rm r}(p_0)| + \frac{\mathrm{d}|A_{\rm r}|}{\mathrm{d}p}\Big|_{p_0} (p-p_0) + \cdots \right] \\
&\qquad\qquad e^{-i\left[p_0 x+\frac{p_0^2}{2m}t-\delta_{\rm r}(p_0)+\left(x+\frac{p_0}{m}t-\delta_{\rm r}'(p_0)\right)+\cdots\right]} \\
&\qquad \approx \Psi_{\rm r}(x;t)\,, \qquad (8.1.17)
\end{aligned}$$

avec

$$\Psi_{\rm r}(x;t) := e^{i\theta_{\rm r}(x;t)}\, A_{\rm r}(p_0)\, F\Big(-x - \frac{p_0}{m}\, t + \delta_{\rm r}'(p_0)\Big)\,. \qquad (8.1.18)$$

Nous en sommes arrivés là en négligeant le terme quadratique, ainsi que le terme linéaire dans le développement de $|A_{\rm r}(p)|$. Autrement dit, nous supposons que $A_{\rm r}(p)$ varie doucement dans le domaine où $c(p)$ est non nulle, ou, en termes plus savants, que les éventuels pôles de $A_{\rm r}(p)$ ne sont pas trop proches du segment réel de largeur l_p alentour de p_0, voir *Rudiments*, chapitre 6, section 4B. C'est sans grande surprise (puisque nous n'avons fait que combiner des ondes $A_{\rm r}(p)\, e^{-ipx}$ au lieu de e^{ipx}) que nous retrouvons ici la même fonction F que dans le paquet d'ondes incident $\Psi_{\rm i}$.

Réécrivons la fonction $\Psi_{\rm r}$ sous la forme

$$\Psi_{\rm r}(x;t) = e^{i\theta_{\rm r}(x;t)}\, A_{\rm r}(p_0)\, F\Big(-x - \frac{p_0}{m}(t-\tau_{\rm r})\Big)\,, \qquad (8.1.19)$$

où

$$\tau_{\rm r} := \frac{m}{p_0}\, \delta_{\rm r}'(p_0)\,. \qquad (8.1.20)$$

On voit, à la lumière de l'étude de la fonction F, que le module de $\Psi_{\rm r}(x;t)$ ne va prendre de valeur dans la région à gauche ($x < -a$, objet de notre attention) que lorsque $t > (ma/p_0) + \tau_{\rm r}$. De fait, ce module représenté à différents instants sur

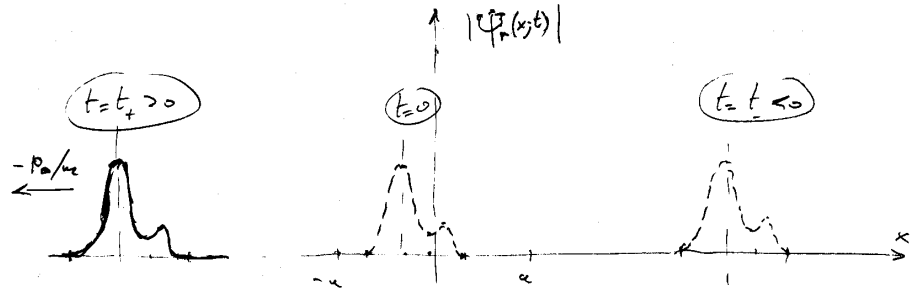


FIG. 8.5 – **Le paquet d'ondes réfléchi**
Le film obtenu est similaire à celui du paquet d'ondes incident, figure **8.4**, modulo la réflexion de l'axe des x, la multiplication par le facteur constant $|A_{\rm r}(p_0)|$, et le décalage temporel $\tau_{\rm r}$. Il n'y a cette fois contribution dans la région $x < -a$ qu'aux temps positifs.

la figure **8.5** se propage vers la gauche, à la vitesse $-p_0/m$, et avec un retard $\tau_{\rm r}$ propriété de l'amplitude $A_{\rm r}(k)$ elle-même caractéristique du potentiel $V(x)$ pour lequel on a obtenu la solution (8.1.7) de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

Retenons, à ce stade, qu'en un point $x < -a$ donné les deux intégrales du deuxième membre de (8.1.9) ne se manifestent qu'à des instants bien délimités, jamais simultanés. Autrement dit, elles n'interfèrent jamais, et l'on a donc

$$\big|\Psi(x;t)\big|^2 = \big|\Psi_{\rm i}(x;t)\big|^2 + \big|\Psi_{\rm r}(x;t)\big|^2 \,, \qquad \text{pour } x < -a, \tag{8.1.21}$$

en tous temps.

C À droite

Dans la région à droite, notre superposition (8.1.8) a l'expression :

$$\Psi(x;t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p\, c(p)\, A_{\rm t}(p)\, e^{i\left(px - \frac{p^2}{2m}t\right)} \,, \qquad \text{pour } x > a. \tag{8.1.22}$$

Répétant la même analyse, on a bien évidemment :

$$\Psi(x;t) \approx \Psi_{\rm t}(x;t) \,, \qquad \text{pour } x > a, \tag{8.1.23}$$

avec

$$\Psi_{\rm t}(x;t) := e^{i\theta(x;t)}\, A_{\rm t}(p_0)\, F\Big(x - \frac{p_0}{m}(t-\tau_{\rm t})\Big) \,, \tag{8.1.24}$$

$$\tau_{\rm t} := \frac{m}{p_0}\, \delta_{\rm t}'(p_0) \,. \tag{8.1.25}$$

L'allure du module $|\Psi_{\rm t}(x;t)|$ à différents instants (figure **8.6**) dans sa partie utile, $x > a$, s'obtient directement à partir de $|\Psi_{\rm i}(x;t)|$, figure **8.4**, moyennant multiplication par le facteur $|A_{\rm t}(p)|$ et décalage temporel $\tau_{\rm r}$.

En un point donné de la région $x > a$, la fonction d'onde $\Psi(x;t)$ n'a donc de l'amplitude qu'aux temps positifs et durant un intervalle de temps limité.

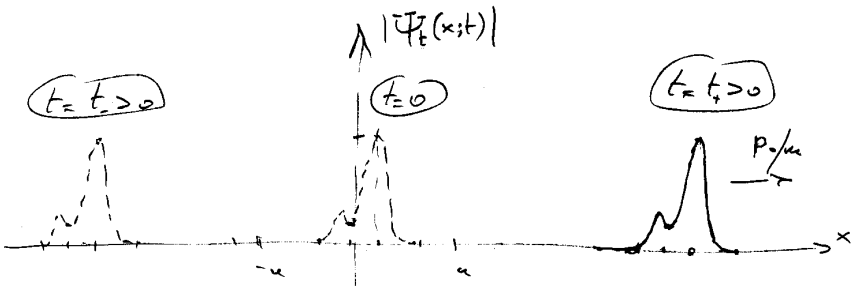


FIG. 8.6 – **Le paquet d'ondes transmis**
Il n'y a contribution, dans la région $x > a$, qu'aux temps positifs.

D Dans la région intérieure

Pour $-a < x < a$, la superposition (8.1.8) n'a pas de comportement simple comme ceux que nous avons trouvé dans les régions extérieures. Là où s'exerce le potentiel $V(x)$, la fonction d'onde stationnaire $\varphi_p(x)$ n'a pas de comportement générique. Sans résolution explicite —numérique ou analytique— de l'équation de Schrödinger nous ne pouvons avoir la forme de $\Psi(x;t)$. Fort heureusement, cette ignorance théorique n'aura pas de conséquence pratique.

Nous pouvons tout au plus, en faisant apparaître l'argument de $\varphi_p(x)$, soit $\alpha(p,x)$, réécrire

$$\Psi(x;t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p\, c(p)\, |\varphi_p(x)|\, e^{i\left(\alpha(p,x) - \frac{p^2}{2m}t\right)} \tag{8.1.26}$$

et, dans la mesure où $\alpha(p,x)$ ne varie pas trop sauvagement dans le domaine $p_0 - l_p/2 < p < p_0 + l_p/2$ où $c(p)$ prend ses valeurs :

$$\Psi(x;t) \approx e^{i\left(\alpha(p_0,x) - \frac{p_0^2}{2m}t\right)} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p\, c(p)\, |\varphi_p(x)|\, e^{i\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}p}\big|_{p_0} - \frac{p_0}{m}t\right)(p-p_0)} . \tag{8.1.27}$$

Toujours par la même construction de Fresnel, nous sommes assurés que $\Psi(x;t)$ ne prend de valeurs en x qu'autour de l'instant

$$t_0 = \frac{m}{p_0} \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}p}\Big|_{p_0} . \tag{8.1.28}$$

Ainsi, $\Psi(x;t)$ ne prend de valeurs dans la région intérieure qu'à des instants relativement délimités et, surtout, finis.

E Le film

Le montage des séquences que nous venons d'analyser est présenté en version intégrale sur la figure **8.7**.

Le premier plan, figure **8.7a**, présente bien les caractéristiques de ce qu'un expérimentateur appellerait "particule incidente" de position $p_0 t/m$ (négative) et vitesse p_0/m (positive), approximatives quand même car affectées de dispersions (liées à la largeur l_p de la combinaison de solutions stationnaires autour de la valeur p_0). Nous avons bien là les prémisses d'une expérience de diffusion.

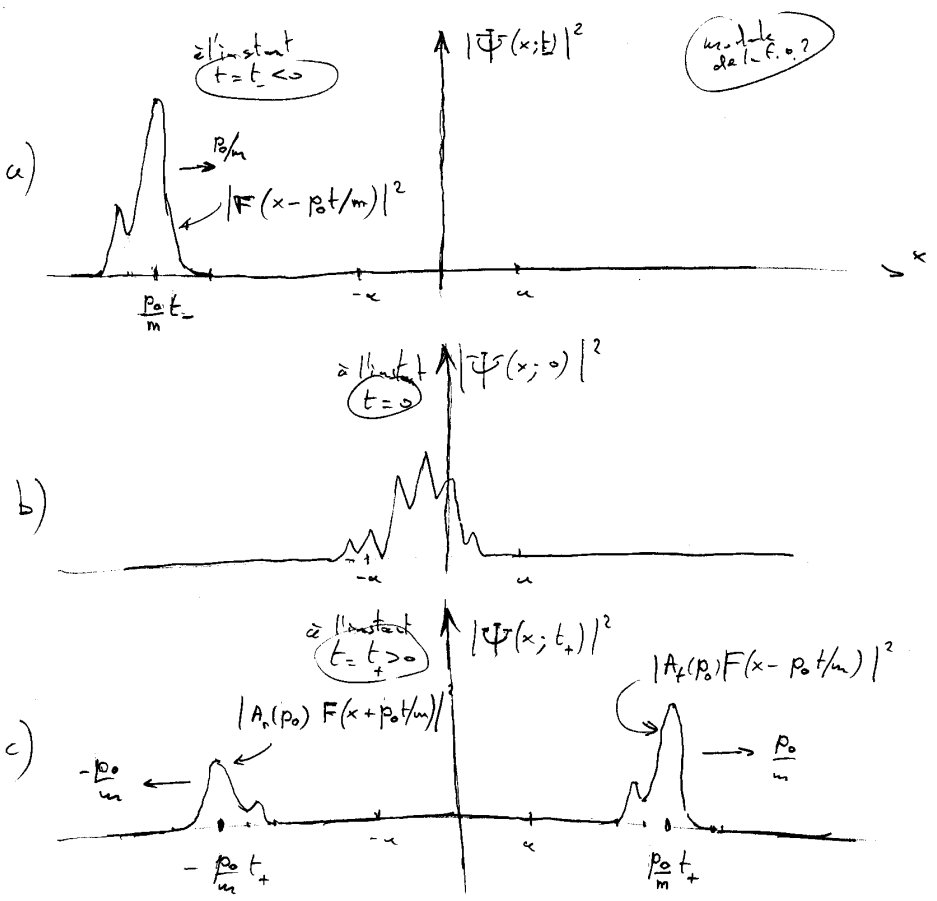


FIG. 8.7 – **Le film de la diffusion**
La densité de probabilité en position correspondant à la superposition (8.1.8) de solutions stationnaires du type (8.1.7), en fonction de x, à divers instants.
a) À $t < 0$, un paquet d'ondes incident à gauche, localisé, qui se propage à la vitesse p_0/m.
b) Le paquet d'ondes atteint la zone d'action du potentiel.
c) Les paquets d'ondes diffusés à $t > 0$. Le quanton n'est plus localisé.

Nous savons maintenant que, non seulement durant cette période d'approche, mais aussi pour tout x, l'expression de la fonction d'onde (8.1.8) est

$$\Psi(x;t) \approx \Psi_{\rm i}(x;t)\ . \tag{8.1.29}$$

Pour disposer, à toutes fins pratiques, d'une fonction d'onde normée, il suffit ainsi que les fonctions $\Psi_{\rm i}(x;t)$, équation (8.1.14), et donc $F(u)$, équation (8.1.12), le soient. En dernier ressort, cette normalisation est assurée par la condition sur les amplitudes de superposition :

$$\|c\|^2 = \tfrac{1}{2\pi}\|F\|^2 = \tfrac{1}{2\pi}\ . \tag{8.1.30}$$

Ensuite, lorsque la fonction d'onde aborde la région du potentiel, la situation devient confuse, figure **8.7b**, tant que le quanton y reste localisé.

Mais après un certain temps, la situation se décante, figure **8.7c**. On retrouve la forme de la fonction d'onde initiale, mais dédoublée. La fonction d'onde présente à droite la forme initiale, autour de la position p_0t/m (positive dorénavant), se propageant à la vitesse p_0/m (positive toujours), et multipliée par le facteur $A_{\rm t}(p_0)$. Cette même forme, réfléchie, se retrouve à gauche, autour de $-p_0t/m$, avec la vitesse de propagation $-p_0/m$, multipliée par le facteur $A_{\rm r}(p_0)$. Lafonction d'onde ne représente désormais plus du tout un quanton localisé, et la délocalisation ne fait qu'empirer avec le temps puisque la dispersion en position est dorénavant de l'ordre de la distance $2p_0t/m$ entre les deux zones où la fonction d'onde n'est pas négligeable.

Nous avons choisi l'origine du temps, l'instant $t = 0$, quelquepart durant la période où le quanton est localisé dans la région du potentiel. Dans un système conservatif comme celui-ci, où le potentiel est indépendant du temps, ce choix d'origine n'a aucune incidence physique. Techniquement, on le modifie en prenant $c(p)$ complexe. Le décalage de temps est alors donné par

$$\frac{m}{\hbar p_0}\frac{\rm d}{{\rm d}p}\arg c(p)\Big|_{p_0}\ . \tag{8.1.31}$$

Remarquons enfin que notre choix d'états stationnaires (8.1.7) comme éléments à superposer, aussi bien que notre choix de la forme des amplitudes de superposition, s'avèrent adéquats. On représente bien ainsi, aus temps anciens, figure **8.7a**, un quanton incident sur le potentiel depuis la région à gauche (la densité de probabilité en position est négligeable dans la région à droite).

F La mesure

Avec la fonction d'onde (8.1.8) nous rendons compte de la situation initiale d'une expérience de diffusion. Que mesure t-on dans ce genre d'expérience, et que peut nous dire l'évolution, représentée sur la figure **8.7d**, concernant le résultat de ces mesures ?

En l'occurence, l'outil essentiel est un détecteur de particule. Formalisons ce que l'expérimentateur appelerait un détecteur, à savoir un appareil équipé d'un voyant lumineux (ou tout autre indicateur à deux états) éteint ou allumé. Mais le détecteur est lui-même constitué d'un très grand nombre de quantons — de l'ordre du nombre d'Avogadro — et donc d'un espace des états de dimension infinie. La donnée de l'état macroscopique du voyant lumineux ne suffit donc

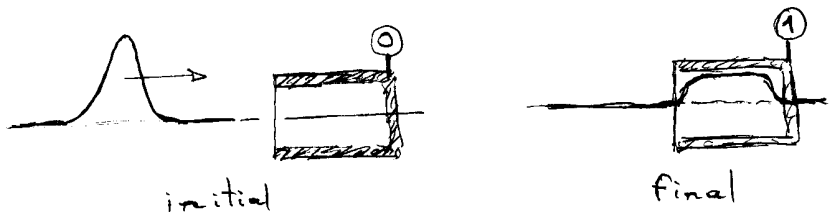


FIG. 8.8 – **Détecteur de quanton (à une dimension).**
Dans la phase initiale, représenté ici par sa densité de probabilité en position *normée à l'unité*, se dirige librement vers le détecteur dont le voyant lumineux est éteint.
Dans la phase finale, le voyant du détecteur est allumé. Pour une grande partie des applications, l'état du quanton n'a plus ancune importance.
Un détecteur qui n'aurait pas ce comportement serait impitoyablement mis hors service par l'expérimentateur.

pas à caractériser un état du détecteur. Ainsi, nous considérons que l'espace des états du détecteur est sous-tendu par les états $|0,\alpha\rangle$ et $|1,\alpha\rangle$, identifiés par les valeurs 0 ou 1 (voyant éteint ou allumé) et l'indice supplémentaire α qui pourra généralement être omis dans la suite de la discussion. Pour que le détecteur joue correctement son rôle, il faut évidemment que les états de type $|0\rangle$ et de type $|1\rangle$ soient orthogonaux — faute de quoi il y aurait une probabilité non-nulle $|\langle 1|0\rangle|^2$ de trouver l'appareil allumé bien qu'éteint ! Mais ce n'est là qu'une première condition très générale. Plus spécifiquement, le détecteur est construit de façon à établir une corrélation entre son état et les états de localisation du quanton dont il est censé détecter la présence : pour un quanton qui entre à coup sûr dans le détecteur, ce dernier doit se retrouver dans l'état final $|1\rangle$ (allumé) ; pour un quanton qui n'entre pas dans le détecteur, ce dernier doit se retrouver dans l'état final $|0\rangle$ (éteint), voir la figure **8.8**. Autrement dit, le hamiltonien d'interaction entre le détecteur et le quanton, qui agit dans l'espace des états du système composé quanton-détecteur, soit

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{quanton}} \otimes \mathcal{H}_{\text{détecteur}} \,, \tag{8.1.32}$$

doit engendrer une évolution temporelle du type suivant :
i) pour tout état du quanton entrant certainement dans le détecteur initialement éteint, état que nous notons $|\psi_{\text{dedans}}\rangle$,

$$|\psi_{\text{dedans}}\rangle|0\rangle \to |\psi'_{\text{dedans}}\rangle|1\rangle \tag{8.1.33}$$

(le détecteur s'allume) ;
ii) pour tout état du quanton n'entrant certainement pas dans le détecteur initialement éteint, état que nous notons $|\psi_{\text{dehors}}\rangle$

$$|\psi_{\text{dehors}}\rangle|0\rangle \to |\psi'_{\text{dehors}}\rangle|0\rangle \tag{8.1.34}$$

(le détecteur reste éteint).
Les états finals du quanton, après détection, notés ici $|\psi'_{\text{dedans}}\rangle$ et $|\psi'_{\text{dehors}}\rangle$, n'intéressent généralement pas l'expérimentateur, sauf s'il désire que le détecteur perturbe le moins possible le quanton, afin de le soumettre à une détection ultérieure, par exemple pour effectuer une mesure de temps de vol. Mais le cas d'un

détecteur de photons, où le quanton détecté disparaît complètement *ipso facto* illustre bien la situation la plus courante.

Une condition encore doit être imposée pour que la détection soit fiable. Si un second quanton se présente avant la fin de la période d'évolution de la détection du premier quanton suivie de la "remise à zéro" du détecteur, celui-ci n'est pas dans son état initial et il peut se produire n'importe quoi. L'inconvénient est bien réel mais non rédhibitoire. L'expérimentateur sait bien qu'il doit éviter, autant que faire se peut, qu'un quanton se présente durant ce *temps mort* et donc limiter à un taux raisonnable le nombre de quantons incidents par unité de temps.

Revenons à notre quanton soumis au potentiel V. Après avoir subi la diffusion, son état, dont la densité de probabilité en position est représentée sur la figure **8.7c**, est, avant toute détection, de la forme

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &\approx |\Psi_{\rm r}(t)\rangle + |\Psi_{\rm t}(t)\rangle \\ &\approx A_{\rm r}(p_0)|F_{\rm r}(t)\rangle + A_{\rm t}(p_0)|F_{\rm t}(t)\rangle \,, \end{aligned} \tag{8.1.35}$$

où $|F_{\rm r}(t)\rangle$ et $|F_{\rm t}(t)\rangle$ sont des états de quanton libre, normés, localisés dans les régions extérieures, à gauche et à droite respectivement, et se propageant en s'éloignant de la région intérieure. Pour le détecteur placé dans la région à droite, l'état $|F_{\rm t}(t)\rangle$ représente un quanton libre entrant avec certitude, tandis que le quanton libre, dont l'état est $|F_{\rm r}(t)\rangle$ n'entre certainement pas dans le détecteur. En vertu de la linéarité de l'opérateur d'évolution du système quanton-détecteur, la détection de notre quanton diffusé va conduire de l'état avant détection,

$$|\Psi(t_{\rm av})\rangle|0\rangle = A_{\rm r}(p_0)|F_{\rm r}(t_{\rm av})\rangle|0\rangle + A_{\rm t}(p_0)|F_{\rm t}(t_{\rm av})\rangle|0\rangle \,, \tag{8.1.36}$$

à l'état après détection :

$$A_{\rm r}(p_0)|F'_{\rm r}\rangle|0\rangle + A_{\rm t}(p_0)|F'_{\rm t}\rangle|1\rangle \,. \tag{8.1.37}$$

Soit $\{\varphi_n\}$ une base de l'espace des états du quanton. La probabilité que le système quanton-détecteur soit dans l'état $|\varphi_n\rangle|1\rangle$ est, en bonne orthodoxie quantique :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}\big(|\varphi_n\rangle|1\rangle\big) &= \big|\langle 1|\langle\varphi_n|\big(A_{\rm r}|F'_{\rm r}\rangle|0\rangle + A_{\rm t}|F'_{\rm t}\rangle|1\rangle\big)\big|^2 \\ &= \big|A_{\rm t}\big|^2\,\big|\langle\varphi_n|F'_{\rm t}\rangle\big|^2 \,. \end{aligned} \tag{8.1.38}$$

Dans la plupart des cas, nous ne sommes pas concernés par l'état du quanton après détection. La grandeur qui nous intéresse alors est la probabilité que le voyant du détecteur soit allumé :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}\big(|1\rangle\big) &= \sum_n \mathcal{P}\big(|\varphi_n\rangle|1\rangle\big) \\ &= \big|A_{\rm t}\big|^2 \sum_n \langle F'_{\rm t}|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|F'_{\rm t}\rangle \\ &= \big|A_{\rm t}\big|^2 \langle F'_{\rm t}|F'_{\rm t}\rangle \,. \end{aligned} \tag{8.1.39}$$

L'état $|F'_{\rm t}\rangle$ est le résultat d'une évolution d'un quanton libre entrant avec certitude dans le détecteur :

$$|F_{\rm t_{av}}\rangle|0\rangle \to |F'_{\rm t}\rangle|1\rangle \,. \tag{8.1.40}$$

Cette évolution conservant comme il se doit la norme,

$$\big\||F'_{\rm t}\rangle|1\rangle\big\| = \big\||F_{\rm t_{av}}\rangle|0\rangle\big\| \,, \tag{8.1.41}$$

on a :

$$\langle F'_{\rm t}|F'_{\rm t}\rangle\langle 1|1\rangle = \langle F_{\rm t}(t_{\rm av})|F_{\rm t}(t_{\rm av})\rangle\langle 0|0\rangle \,, \tag{8.1.42}$$

et donc

$$\begin{aligned}\langle F'_{\rm t}|F'_{\rm t}\rangle &= \langle F_{\rm t}(t_{\rm av})|F_{\rm t}(t_{\rm av})\rangle \\ &= 1 \,.\end{aligned} \tag{8.1.43}$$

En conclusion, la probabilité de détection, dans la région à droite, d'un quanton localisé provenant de la région à gauche avec une quantité de mouvement moyenne p_0, vaut :

$$\mathcal{P}_{\rm d} = \mathcal{P}\big(|1\rangle\big) = \big|A_{\rm t}(p_0)\big|^2 \,. \tag{8.1.44}$$

Si le détecteur est placé dans la région à gauche, l'expérience ressortit plutôt de la pensée car ce détecteur peut difficilement laisser la voie libre au quanton incident (le monde à une dimension ne laisse guère de marge de manœuvre), mais un raisonnement identique conduit bien entendu à la probabilité de détection

$$\mathcal{P}_{\rm dét} = \big|A_{\rm r}(p_0)\big|^2 \,. \tag{8.1.45}$$

Traditionnellement, on parle plutôt de probabilités, ou de coefficients, de transmission et de réflexion :

$$\begin{aligned}T(p_0) &= \big|A_{\rm t}(p_0)\big|^2 \,, \\ R(p_0) &= \big|A_{\rm r}(p_0)\big|^2 \,,\end{aligned} \tag{8.1.46}$$

caractéristiques de l'effet du potentiel sur un quanton incident de quantité de mouvement concentrée autour de la valeur p_0.

G Le détecteur et la théorie quantique

Quoique un tantinet idéalisé, le détecteur que nous avons formalisé n'encoure pas d'objection d'un point de vue expérimental. La question n'est pas aussi limpide du côté de la théorie quantique. Que le fonctionnement supposé du détecteur puisse être compatible avec la théorie quantique n'est, a priori, pas trop difficile à admettre : celle-ci nous a habitué à des comportements plus étranges. La question est plutôt de savoir si la théorie quantique peut effectivement prédire de tels comportements pour des systèmes à grands nombres de quantons, et même exiger ces propriétés classiques de l'immense majorité des systèmes macroscopiques. C'est dans ce domaine plus technique que s'est maintenant reporté le vieux débat sur la mesure en théorie quantique et nous l'aborderons dans le ~~chapitre 12~~.

Cette question de la prédictibilité des comportements classiques dans le cadre de la théorie quantique n'apparaît peut-être guère dérangeante sur notre exemple de la détection du quanton transmis. Il est facile d'imaginer une situation très concrète où la chose prend un tour beaucoup plus énigmatique. Toujours dans la même expérience de diffusion d'*un* quanton, nous disposons maintenant *deux* détecteurs, l'un pour la transmission, dans la région à droite, l'autre à gauche

pour la réflexion. Notre analyse des processus de diffusion et de détection conduit alors à des éventualités paradoxales, voire catastrophiques. Par exemple, les deux voyants pourraient s'illuminer avec, en toute indépendance, la probabilité $TR...$ alors qu'il n'y avait, rappelons le, qu'un seul quanton incident ! Un tel état de chose est à bon droit inadmissible pour l'expérimentateur qui, affligé de tels détecteurs, aurait tôt fait de s'en débarasser. Une amorce de réconciliation de la théorie quantique avec l'expérience se présente lorsqu'on réalise qu'il s'agit ici d'une expérience différente, ou plutôt d'un nouvel appareil de mesure : nous n'avons plus affaire à un seul détecteur, ni à deux détecteurs d'un quanton, ce qui manifestement n'a pas de sens, mais à *un* nouvel appareil de mesure, même si entrent dans sa constitution deux détecteurs. L'exigence de qualité de cet appareil — que l'un des deux voyants, et un seul, s'allume — nous apparaît tout aussi légitime que réaliste. Mais on conçoit aussi bien l'ampleur de la tâche de montrer que la théorie quantique est à même de prédire des comportements que l'habitude seule nous conduit à considérer comme "normaux" : deux détecteurs apparemment indépendants (l'insensibilité aux influences parasites est même une qualité primordiale pour un détecteur) mais dont les résultats sont irrémédiablement corrélés par les deux pics de la fonction d'onde de cet unique quanton.

H Taux de comptage et statistique

Notre analyse quantique d'une expérience de diffusion n'est pas encore achevée. Expérimentalement, on observe que le voyant du détecteur s'allume ou reste éteint, tandis que, de son côté, la théorie quantique permet éventuellement (encore faut-il connaître le potentiel $V(x)$ et la quantité de mouvement p_0 du quanton incident) de calculer les probabilités de ces occurences. L'expérience, quant à elle, ne mesure pas des probabilités, mais permet de les estimer.

Lors d'une expérience consistant à envoyer successivement deux quantons sur le centre diffuseur, les éventualités suivantes se présentent :

Résultats successifs du détecteur		Nombre total d'allumages	Probabilité
0	0	0	q^2
0	1	1	qp
1	0	1	pq
1	1	2	p^2

Et ainsi de suite, la probabilité d'obtenir n allumages — ou un taux de comptage de n coups, comme on dit plus volontiers en laboratoire — en résultat de l'envoi de N quantons, obéit à une loi binômiale :

$$\mathcal{P}(n \leftarrow N) = C_N^n q^{N-n} p^n \,. \tag{8.1.47}$$

Statistiquement, un ensemble de sondages d'opinion sur de tels échantillons, supposés représentatifs, de N quantons, devrait donc être caractérisé par la valeur moyenne et l'écart type :

$$\begin{aligned} &\overline{n} = Np \,, \\ &\sigma = \sqrt{Npq} = \sqrt{\overline{n}}\,\sqrt{1-\overline{n}/N} \underset{p\ll 1}{\sim} \sqrt{\overline{n}} \,. \end{aligned} \tag{8.1.48}$$

Pour les grands nombres (taille N de l'échantillon élevée), la loi binômiale tend vers une loi normale uniquement caractérisée par cette valeur moyenne et cet écart type, auquel cas il y a à peu près deux chances sur trois pour que le résultat n du sondage soit compris entre $\overline{n} - \sigma$ et $\overline{n} + \sigma$, ou $\overline{n} - \sqrt{\overline{n}}$ et $\overline{n} + \sqrt{\overline{n}}$ dans le cas d'une probabilité élémentaire p petite.

La procédure en usage pour exploiter le taux de comptage $n_{\rm exp}$ mesuré à la suite d'une expérience portant sur N quantons consiste à estimer le taux moyen $\overline{n}$ inconnu par

$$\overline{n}_{\rm est} = n_{\rm exp} \,, \tag{8.1.49}$$

et donc la probabilité par

$$p_{\rm est} = \frac{n_{\rm exp}}{N} \,. \tag{8.1.50}$$

Ces estimations sont nécessairement entachées d'aléas puisque — comme l'oublient trop souvent les commentateurs politiques, sinon les sondeurs d'opinion — la répétition de l'expérience sur un autre échantillon de N quantons a toute chance de donner un autre résultat $n_{\rm exp}$. L'expérimentateur lucide veille pour sa part à rendre compte du résultat de son expérience en l'affectant généralement de la *barre d'erreur* estimée :

$$\sigma_{\rm est} = \sqrt{n_{\rm exp}}\sqrt{1 - n_{\rm exp}/N} \underset{n_{\rm exp}\ll N}{\sim} \sqrt{n_{\rm exp}} \,. \tag{8.1.51}$$

Nonobstant toutes ces précautions, l'expérience fournit donc une estimation du module de l'amplitude de transmission :

$$|A_{\rm t}(p_0)| \approx \sqrt{\frac{n_{\rm exp}}{N}} \,. \tag{8.1.52}$$

Pour parcellaire qu'elle soit, cette information sur le potentiel $V(x)$ est précieuse car c'est bien souvent la seule qui soit accessible.

2 La diffusion à trois dimensions

Nous allons transposer l'analyse de l'évolution temporelle au cas d'un quanton à trois dimensions, initialement localisé, et se dirigeant vers un centre diffuseur assimilé à un potentiel $V(\mathbf{r})$ de portée finie. Mais deux remarques s'imposent :
i) Contrairement au cas à une dimension, le quanton peut éviter le potentiel en passant hors de sa portée. Cela va se traduire par une plus grande variété de comportements. En particulier, le quanton peut être transmis (poursuivre son chemin) sans avoir subi de diffusion.
ii) Nous n'avons étudié les solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger que dans le cas à une dimension, chapitre 5.

A Les états stationnaires de diffusion

Nous considérons le cas, très fréquent en pratique, d'un potentiel $V(\mathbf{r})$ qui, quelle que soit la direction $\hat{\mathbf{r}}$, tend vers la même constante lorsque $r \to \infty$, et nous prenons la valeur de cette constante pour origine des énergies. L'origine des positions est prise quelque part dans la région d'action du potentiel.

En réalisation "**r**", l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r};t) = \left[-\frac{1}{2m}\Delta + V(\mathbf{r})\right]\Psi(\mathbf{r};t)\,. \tag{8.2.1}$$

Le système est conservatif (le potentiel est indépendant du temps). Existe-t-il des solutions séparables, c'est-à-dire de la forme :

$$\Phi(\mathbf{r};t) = \varphi(\mathbf{r})f(t)\ ? \tag{8.2.2}$$

Oui ; on a nécessairement

$$\Phi(\mathbf{r};t) = \phi(\mathbf{r})e^{-iEt}\,. \tag{8.2.3}$$

Ces solutions ne dépendent du temps que par un facteur de phase. Elles sont stationnaires, et il faut encore que

$$\left[-\frac{1}{2m}\Delta + V(\mathbf{r})\right]\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r})\,. \tag{8.2.4}$$

Ainsi écrite comme une équation aux valeurs propres E, l'équation de Schrödinger indépendante du temps n'a pas la forme la plus adaptée à nos questions. Écrivons la plutôt :

$$\big(\Delta + 2mE\big)\varphi(\mathbf{r}) = 2mV(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})\,. \tag{8.2.5}$$

Le premier membre est celui d'une équation aux dérivées partielles, dite de Helmholtz, très populaire en physique. Pouvons-nous dès lors nous réjouir d'avoir affaire à une "simple" équation de Helmholtz inhomogène ? Pas tout-à-fait, hélas, car le deuxième membre dépend de la solution inconnue $\varphi(\mathbf{r})$. Néanmoins, cette remarque nous suggère de mettre en œuvre une méthode puissante, la méthode de la fonction de Green, qui va nous conduire à une solution, formelle, mais qui nous permettra de faire d'une seule pierre deux coups :
i) en déterminant le comportement asymptotique de cette solution ;
ii) en se prêtant naturellement à une détermination itérative explicite.

Considérons le cas où l'énergie E est positive, et commençons par poser :

$$p := \sqrt{2mE}\,. \tag{8.2.6}$$

La dépendance en $\mathbf{r}$ du second membre de l'équation (8.2.5) est compliquée pour deux raisons : non seulement la fonction $V(\mathbf{r})$ peut être (presque) n'importe quoi, mais la fonction $\varphi(\mathbf{r})$, elle, est inconnue ! C'est alors que la fonction de Dirac nous permet de réécrire l'équation (8.2.5) sous la forme :

$$\big(\Delta + p^2\big)\varphi(\mathbf{r}) = 2m\int \mathrm{d}^3r'\,\delta^3(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,V(\mathbf{r}')\,\varphi(\mathbf{r}')\,, \tag{8.2.7}$$

où la dépendance en $\mathbf{r}$ du second membre est maintenant canonisée dans la fonction de Dirac $\delta^3(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$, le reste n'étant que coefficients indépendants de la variable $\mathbf{r}$. Grâce à la linéarité du premier membre, il suffit alors de trouver une solution de l'équation inhomogène avec $\delta^3(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ comme second membre pour être à même d'écrire, par combinaison linéaire, une solution de (8.2.7). Moyennant un décalage d'origine $\mathbf{r}'$ qui ne change à l'opérateur du premier membre, nous avons donc à chercher la solution de l'équation

$$\big(\Delta + p^2\big)g(\mathbf{r}) = \delta^3(\mathbf{r})\,. \tag{8.2.8}$$

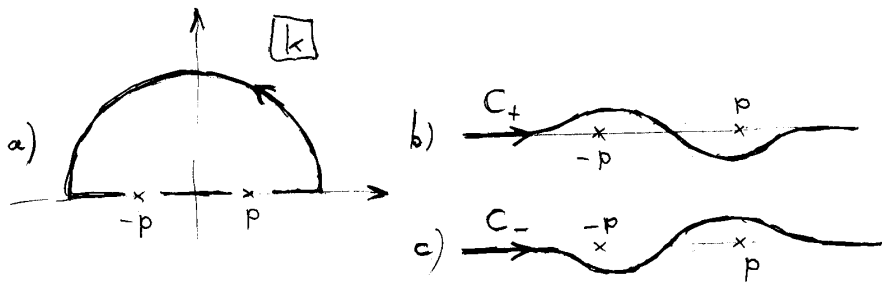


FIG. 8.9 – **Contour d'intégration pour la fonction de Green**
a) L'intégrale $\int \mathrm{d}k\, k\, e^{ikr}/(k^2-p^2)$ sur le demi-cercle supérieur tend vers zéro lorsque le rayon $|k|$ tend vers l'infini. Mais la même intégrale sur l'axe réel rencontre deux pôles.
b) Contour C_+ : on évite les pôles et on ne garde que la contribution du pôle $+p$.
c) Contour C_- : on ne garde que la contribution du pôle $-p$.

Cette solution $g(\mathbf{r})$ est dite *fonction de Green* de l'équation (de Helmholtz ici). Notons que le singulier est générique : comme toute équation aux dérivées partielles, (8.2.8) doit plutôt admettre une infinité de solutions tant que l'on n'a pas spécifié de condition supplémentaire (régularité, valeurs sur des frontières, comportement asymptotique, etc.).

Première restriction, nous cherchons $g(\mathbf{r})$ sous forme de transformée de Fourier. L'équation (8.2.8) s'écrit alors aussi bien :

$$\left(\Delta + p^2\right) \int \mathrm{d}^3k\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, \widehat{g}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2\pi} \int \mathrm{d}\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\,, \tag{8.2.9}$$

d'où

$$\widehat{g}(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\, \frac{1}{p^2-k^2}\,, \tag{8.2.10}$$

et

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \mathrm{d}^3k\, \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{p^2-k^2}\,. \tag{8.2.11}$$

L'évaluation de cette dernière intégrale, qui ne pourra, notons le, dépendre que du module de $\mathbf{r}$, est aisée en coordonnées sphériques (k,θ,φ) autour de $\mathbf{r}$ pris comme axe polaire :

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \mathrm{d}k\, k^2 \frac{1}{p^2-k^2} \int_{-1}^1 \mathrm{d}(-\cos\theta)\, e^{-ikr(-\cos\theta)} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\,\varphi \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty \mathrm{d}k\, \frac{k^2}{p^2-k^2}\, \frac{e^{-ikr}-e^{ikr}}{-ikr} = \frac{1}{(2\pi)^2}\, \frac{2}{r} \int_0^\infty \mathrm{d}k\, \frac{k\sin kr}{p^2-k^2} \\ &= \frac{i}{(2\pi)^2}\, \frac{1}{r} \int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}k\, \frac{k\, e^{ikr}}{k^2-p^2}\,. \end{aligned} \tag{8.2.12}$$

On achève le calcul en se répandant dans le plan k komplexe et en fermant le contour d'intégration par un demi-cercle $\mathcal{I}\mathrm{m}(k) > 0$ en sorte que $|e^{ikr}|$ tende vers zéro lorsque le rayon $|k|$ du cercle croît, voir figure **8.9**. L'intégrale n'a pas pour autant de valeur définie car on a deux pôles, d'ordre un, $k = \pm p$,

sur l'axe réel. Mais le contraire eût été étonnant car nous n'avons pas encore spécifié de conditions aux limites susceptible de rendre $g(\mathbf{r})$ unique. Inversement, c'est en donnant une signification à cette intégrale que nous obtiendrons une solution $g(\mathbf{r})$ particulière. Cette attribution de sens à l'intégrale se fait en déformant le contour pour éviter, d'une façon parmi d'autres, les pôles. Des quatre itinéraires de détournement possibles, les deux qui consistent à ne conserver que la contribution d'un seul pôle sont ceux qui conduiront à des solutions dont le comportement asymptotique aura une signification physique. Les résidus aux pôles de l'intégrand,

$$\frac{k\,e^{ikr}}{k^2-p^2} = \frac{k\,e^{ikr}}{(k-p)(k+p)}\,, \tag{8.2.13}$$

valent $\mathcal{R}(\pm p) = e^{\pm ipr}/2$. On en déduit, pour les intégrales définies par les contours des figures **8.9b** et **c**,

$$\int_{\mathrm{C}_\pm} \mathrm{d}k\,\frac{k\,e^{ikr}}{k^2-p^2} = i\pi\,e^{\pm ipr}\,, \tag{8.2.14}$$

et enfin, pour les fonctions de Green correspondantes :

$$g^{(\pm)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi}\,\frac{e^{\pm ipr}}{r}\,. \tag{8.2.15}$$

Nous avons ainsi

$$\big(\Delta + p^2\big)\left(-\frac{e^{\pm ipr}}{4\pi r}\right) = \delta^3(\mathbf{r})\,, \tag{8.2.16}$$

et

$$\big(\Delta + p^2\big)\left(-\frac{e^{\pm ip|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\right) = \delta^3(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,, \tag{8.2.17}$$

où le laplacien agit sur la variable $\mathbf{r}$.

L'équation de Helmholtz inhomogène

$$\big(\Delta + p^2\big) f(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r})\,, \tag{8.2.18}$$

admet donc pour solutions (entre autres) :

$$f^{(\pm)}(\mathbf{r}) = -\int \mathrm{d}^3r'\,\frac{e^{\pm ip|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,u(\mathbf{r}')\,. \tag{8.2.19}$$

À ces solutions particulières, on peut ajouter n'importe quelle solution de l'équation homogène $(\Delta+p^2)f_0(\mathbf{r}) = 0$ pour obtenir des solutions de l'équation inhomogène plus générales.

Revenant à notre équation de Schrödinger indépendante du temps écrite sous la forme (8.2.7), nous savons donc maintenant qu'elle admet des solutions obéissant à l'intégration intégrale

$$\varphi^{(\pm)}(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) - \frac{m}{2\pi}\int \mathrm{d}^3r'\,\frac{e^{\pm ip|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,V(\mathbf{r}')\,\varphi^{(\pm)}(\mathbf{r}')\,, \tag{8.2.20}$$

où $\phi(\mathbf{r})$ est n'importe quelle solution de l'équation de Schrödinger libre ($V = 0$). Comme dans le cas unidimensionnel, notre but est de superposer ces solutions,

en espérant ainsi représenter, dans la phase initiale, in quanton libre se dirigeant vers le centre diffuseur. Nous prendrons donc pour solutions de l'équation homogène des ondes planes de même énergie, $E = p^2/2m$, dont le vecteur d'onde aura donc un module égal à p, soit $e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$. Autres $\mathbf{p}$, autres solutions $\varphi_{\mathbf{p}}^{(\pm)}(\mathbf{r})$ de l'*équation intégrale de la diffusion* :

$$\varphi_{\mathbf{p}}^{(\pm)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} - \frac{m}{2\pi}\int \mathrm{d}^3r'\,\frac{e^{\pm ip|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,V(\mathbf{r}')\,\varphi_{\mathbf{p}}^{(\pm)}(\mathbf{r}')\,. \tag{8.2.21}$$

Toujours dans le vocabulaire de la profession, les fonctions

$$G_0^{(\pm)}(\mathbf{r},\mathbf{r}';E) := -\frac{m}{2\pi}\,\frac{e^{\pm ip|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \tag{8.2.22}$$

sont appelées *fonctions de Green libres* car elles sont solutions de l'équation

$$\left(\frac{1}{2m}\Delta + \frac{p^2}{2m}\right) G_0^{(\pm)}\Big(\mathbf{r},\mathbf{r}';\frac{p^2}{2m}\Big) = \delta^3(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,, \tag{8.2.23}$$

autrement dit :

$$(E - H_0)\,G_0^{(\pm)}(\mathbf{r},\mathbf{r}';E) = \delta^3(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,, \tag{8.2.24}$$

où $H_0 = -(1/2m)\Delta$ est le hamiltonien du quanton libre en réalisation "$\mathbf{r}$".

Plus formellement, l'équation intégrale de la diffusion (8.2.21) peut s'écrire :

$$|\varphi_{\mathbf{p}}^{(\pm)}\rangle = |\phi_{\mathbf{p}}\rangle + G_0^{(\pm)}(E)\,V|\varphi_{\mathbf{p}}^{(\pm)}\rangle\,. \tag{8.2.25}$$

Cette expression est évidemment d'une grande légèreté mais sa manipulation exige parfois quelques précautions car ni $|\phi_{\mathbf{p}}\rangle$, ni, comme on va le voir, $|\varphi_{\mathbf{p}}^{(\pm)}\rangle$ ne sont des vecteurs de norme finie.

On pourrait se demander ce que l'on a gagné au change de l'équation (8.2.5) par l'équation (8.2.21) dont les solutions ne sont, après tout, pas plus explicites. Mais, et ce n'est pas le moindre avantage des équations intégrales, la classe des solutions de (8.2.21) est déjà suffisamment restreinte (existence d'une transformée de Fourier, choix de contour d'intégration) par rapport à la classe des solutions de (8.2.5) (que nous n'avons accompagnée d'aucune condition) pour que l'on puisse en déterminer les comportements asymptotiques. Dans la mesure où le potentiel n'est non nul que dans une région limitée de l'espace — dans laquelle on peut choisir l'origine —, seules des valeurs de $\mathbf{r}'$ appartenant à un domaine fini vont contribuer à l'intégrale dans le second membre de (8.2.21). On peut alors, partant de

$$(\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2 = r^2\left(1 - 2\,\frac{\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}'}{r^2} + \frac{r'^2}{r^2}\right)\,, \tag{8.2.26}$$

évaluer le module

$$|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \approx r\left(1 - \frac{\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}'}{r^2}\right) = r - \hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{r}'\,, \tag{8.2.27}$$

approximation valide lorsque r est beaucoup plus grand que la borne supérieure des valeurs de r' contribuant à l'intégrale (portée du potentiel). Reportant cette approximation dans (8.2.21), on a, lorsque r croît dans une direction $\hat{\mathbf{r}}$ donnée :

$$\varphi_{\mathbf{p}}^{(\pm)}(\mathbf{r}) \underset{r\to\infty}{\sim} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} + \left[-\frac{m}{2\pi}\int \mathrm{d}^3r'\,e^{\mp ip\hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{r}'}\,V(\mathbf{r}')\,\varphi_{\mathbf{p}}^{(\pm)}(\mathbf{r}')\right]\frac{e^{\pm pr}}{r}\,. \tag{8.2.28}$$

Les fonctions $e^{\pm pr}/r$ sont dites *ondes sphériques* (à cause de leur symétrie), *sortante* ou *entrante* (à cause du comportement spatio-temporel obtenu lorsq'on les flanque de leur facteur e^{-iEt}). Dans cette approche élémentaire de la théorie de la diffusion, seules les ondes sortantes vont nous être utiles. Dorénavant nous omettrons l'exposant $^{(+)}$ qui les identifiait.

Finalement, nous avons montré que, parmi l'infinité de solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger, il en existe (sous réserve de l'existence de l'intégrale dans (8.2.21), assurée dès lors que le potentiel tend vers zéro suffisamment rapidement, et, a fortiori, si sa portée est finie) dont le comportement asymptotique est en "onde plane" plus "onde sphérique sortante" :

$$\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \underset{r\to\infty}{\sim} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} + f_{\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}})\,\frac{e^{ipr}}{r}\,, \tag{8.2.29}$$

Le facteur $f_{\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}})$, à valeurs complexes, qui module en direction l'onde sphérique sortante, appelé *amplitude de diffusion* de l'onde plane $\mathbf{p}$ dans la direction $\hat{\mathbf{r}}$, est donné par :

$$f_{\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}}) = -\frac{m}{2\pi}\int \mathrm{d}^3r'\, e^{-i\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}'}\, V(\mathbf{r}')\,\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}')\,, \tag{8.2.30}$$

où l'on a posé $\mathbf{p}' = p\,\hat{\mathbf{r}}$. Plus légèrement, cette amplitude de diffusion a l'expression :

$$f_{\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}}) = -\frac{m}{2\pi}\langle\phi_{\mathbf{p}'}|V|\varphi_{\mathbf{p}}\rangle\,. \tag{8.2.31}$$

Notons que l'onde plane $e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$ n'est pas de carré sommable. La solution stationnaire de diffusion n'est plus de carré sommable puisque cette onde plane se retrouve dans son comportement asymptotique. Les vecteurs $|\varphi_{\mathbf{p}}\rangle$ et $|\phi'_{\mathbf{p}}\rangle$ ne sont pas, à proprement parler, des vecteurs d'état : ils n'appartiennent pas à l'espace de Hilbert des états puisque leur norme est infinie. Mais, pas plus que dans le cas unidimensionnel, cela n'implique qu'ils soient sans utilité.

B Superposition des états stationnaires de diffusion

À une solution $\varphi^{(+)}_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$, dorénavant notée $\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$, correspond la fonction d'onde stationnaire :

$$\Phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r};t) = \varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})\,e^{-i\frac{p^2}{2m}t}\,. \tag{8.2.32}$$

Toute superposition de ces solutions,

$$\Psi(\mathbf{r};t) = \int \mathrm{d}^3p\, c(\mathbf{p})\,\Phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r};t)\,, \tag{8.2.33}$$

est aussi bien solution de l'équation de Schrödinger à tout instant. Reste à voir :
i) si elle est de carré sommable ;
ii) et si elle offre quelque ressemblance avec l'idée que l'expérimentateur a du quanton incident dans la séquence initiale de son expérience de diffusion.
Si oui, nous sommes en droit d'espérer que l'évolution subséquente de $\Psi(\mathbf{r};t)$ aura un rapport avec ce que fait la nature et ce que mesure l'expérimentateur.

Prenons la fonction $c(\mathbf{p})$ (les coefficients de la superposition) non-nulle dans un domaine d'extension $\mathbf{\Delta p}$ centré sur la valeur $\mathbf{p}_{\mathrm{i}}$, et étudions le comportement de $\Psi(\mathbf{r};t)$ dans la région extérieure, loin du centre diffuseur. On a alors :

$$\Psi(\mathbf{r};t) \underset{r\to\infty}{\sim} \Psi_0(\mathbf{r};t) + \Psi_{\mathrm{dif}}(\mathbf{r};t)\,, \tag{8.2.34}$$

où

$$\Psi_0(\mathbf{r};t) := \int \mathrm{d}^3p\, c(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - i\frac{p^2}{2m}t}\,, \tag{8.2.35}$$

$$\Psi_{\mathrm{dif}}(\mathbf{r};t) := \int \mathrm{d}^3p\, c(\mathbf{p})\, f_{\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}})\, \frac{e^{ipr - i\frac{p^2}{2m}t}}{r}\,. \tag{8.2.36}$$

Commençons par la superposition d'ondes planes $\Psi_0(\mathbf{r};t)$. Puisque n'y contribuent que les valeurs de $\mathbf{p}$ voisines de $\mathbf{p}_\mathrm{i}$, on écrit :

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_\mathrm{i} + (\mathbf{p} - \mathbf{p}_\mathrm{i})\,, \tag{8.2.37}$$

$$p^2 \approx p_\mathrm{i}^2 + 2\,\mathbf{p}_\mathrm{i}\cdot(\mathbf{p} - \mathbf{p}_\mathrm{i})\,, \tag{8.2.38}$$

et, pour l'argument de l'amplitude de superposition $c(\mathbf{p})$:

$$\delta_c(\mathbf{p}) \approx \delta_c(\mathbf{p}_\mathrm{i}) + \boldsymbol{\nabla}\delta_c\big|_{\mathbf{p}_\mathrm{i}}\cdot(\mathbf{p} - \mathbf{p}_\mathrm{i})\,. \tag{8.2.39}$$

Il vient donc :

$$\Psi_0(\mathbf{r};t) \approx e^{i\theta(\mathbf{r},t)}\, F\Big(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{p}_\mathrm{i}}{m}t + \boldsymbol{\nabla}\delta_c\big|_{\mathbf{p}_\mathrm{i}}\Big)\,, \tag{8.2.40}$$

où $\theta(\mathbf{r},t)$ n'est qu'une phase sans rôle fondamental, et

$$F(\mathbf{u}) := \int \mathrm{d}^3p\, |c(\mathbf{p})|\, e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}_\mathrm{i})\cdot\mathbf{u}}\,. \tag{8.2.41}$$

Que ce soit par invocation des propriétés de la transformée de Fourier ou, plus ludiquement, de la construction de Fresnel, nous savons que la fonction $F(\mathbf{u})$ ne prend de valeurs notables que dans un pavé $\Delta\mathbf{r}$ centré sur $\mathbf{u} = 0$, avec $\Delta x \gtrsim (\Delta p_x)^{-1}$, etc. La superposition d'ondes planes $\Psi_0(\mathbf{r};t)$ ne prend donc de valeurs que pour les valeurs de $\mathbf{r}$ dans un pavé $\Delta\mathbf{r}$ centré sur la position

$$\mathbf{r}_\mathrm{c}(t) = \frac{\mathbf{p}_\mathrm{i}}{m}t + \mathbf{r}_0\,, \tag{8.2.42}$$

où l'on a posé $\mathbf{r}_0 := -\boldsymbol{\nabla}\delta_c\big|_{\mathbf{p}_\mathrm{i}}$. Comme il fallait s'y attendre intuitivement pour une superposition d'ondes planes de vecteurs d'onde voisins, le mouvement de ce centre s'effectue sur une droite parallèle à $\mathbf{p}_\mathrm{i}$, à la vitesse constante p_i/m. On peut préciser sa trajectoire en faisant apparaître les composantes de $\mathbf{r}_0$ respectivement parallèle et orthogonale à $\mathbf{p}_\mathrm{i}$, soit :

$$\mathbf{r}_0 = \Big(\frac{\mathbf{p}_\mathrm{i}}{p_\mathrm{i}}\cdot\mathbf{r}_0\Big)\frac{\mathbf{p}_\mathrm{i}}{p_\mathrm{i}} + \Big[\mathbf{r}_0 - \Big(\frac{\mathbf{p}_\mathrm{i}}{p_\mathrm{i}}\cdot\mathbf{r}_0\Big)\frac{\mathbf{p}_\mathrm{i}}{p_\mathrm{i}}\Big]\,. \tag{8.2.43}$$

L'équation horaire du centre du pavé s'écrit ainsi :

$$\mathbf{r}_\mathrm{c}(t) = \frac{\mathbf{p}_\mathrm{i}}{m}(t - t_0) + \mathbf{b}\,, \tag{8.2.44}$$

avec

$$t_0 := -\frac{m}{p_\mathrm{i}^2}(\mathbf{p}_\mathrm{i}\cdot\mathbf{r}_0)\,, \tag{8.2.45}$$

$$\mathbf{b} := \mathbf{r}_0 - \frac{\mathbf{p}_\mathrm{i}\cdot\mathbf{r}_0}{p_\mathrm{i}^2}\,\mathbf{p}_\mathrm{i}\,. \tag{8.2.46}$$

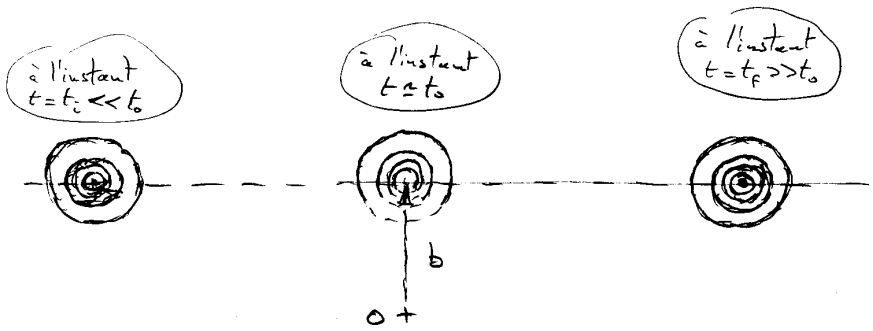


FIG. 8.10 – **L'évolution du paquet d'ondes planes**
On représente, à divers instants, la région de l'espace dans laquelle le module de la superposition d'ondes planes, $|\Psi_0(\mathbf{r};t)|$, prend des valeurs notables. Le centre de cette région à l'équation horaire $\mathbf{r}_c(t) = (\mathbf{p}_i/m)\,(t-t_0)+\mathbf{b}$, par rapport au centre diffuseur O pris comme origine. Attention : cette superposition ne nous concerne que dans la région asymptotique, $r \to \infty$, hors de portée du potentiel.

Les photographies du module du paquet d'ondes planes, $|\Psi_0(\mathbf{r};t)|$, à divers instants, sont représentées en surimpression sur la figure **8.10**. À l'instant t_0, le centre du paquet d'ondes est en $\mathbf{b}$, au plus près du centre diffuseur. On retrouve dans la distance minimale d'approche b la notion classique de *paramètre d'impact*.

De son côté, la contribution $\Psi_{\rm dif}$ des ondes sphériques au comportement asymptotique (8.2.34) peut s'écrire, en faisant apparaître modules et arguments des amplitudes de superposition et de diffusion :

$$\Psi_{\rm dif}(\mathbf{r};t) = \int \mathrm{d}^3p\, |c(\mathbf{p})|\, |f_{\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}})|\, e^{i\left[pr-\frac{p^2}{2m}t+\delta_c(\mathbf{p})+\delta(\mathbf{p},\hat{\mathbf{r}})\right]}\,. \tag{8.2.47}$$

On profite encore de la concentration de $|c(\mathbf{p})|$ autour de $\mathbf{p}_i$ pour se contenter des approximations :

$$\begin{aligned} p^2 &\approx p_i^2 + 2\,\mathbf{p}_i\cdot(\mathbf{p}-\mathbf{p}_i)\,,\\ p &\approx p_i + \frac{\mathbf{p}_i}{p_i}\cdot(\mathbf{p}-\mathbf{p}_i)\,. \end{aligned} \tag{8.2.48}$$

Nous supposons de plus que l'amplitude de diffusion $f_{\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}})$ varie sans brutalité en fonction de $\mathbf{p}$ dans le voisinage de $\mathbf{p}_i$. On peut, dans ces conditions, sortir $|f_{\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}})|$ de l'intégrale et, dans la phase, négliger la contribution du premier ordre : $\boldsymbol{\nabla}\delta\big|_{\mathbf{p}_i}\cdot(\mathbf{p}-\mathbf{p}_i)$. (Nous avons déjà vu une contribution analogue dans le cas unidimensionnel ; elle représente un retard à la diffusion, heureusement négligeable lorsqu'il est négatif !) On obtient ainsi l'expression approchée

$$\begin{aligned} \Psi_{\rm dif}(\mathbf{r};t) \approx\; & e^{i\left[p_i r-\frac{{p_i}^2}{2m}t+\delta_c(p_i)\right]}\\ & \times\ \frac{f_{\mathbf{p}_i}(\hat{\mathbf{r}})}{r}\int \mathrm{d}^3p\,|c(\mathbf{p})|\, e^{i\left[\frac{\mathbf{p}_i}{p_i}r-\frac{\mathbf{p}_i}{m}t+\boldsymbol{\nabla}\delta_c\big|_{\mathbf{p}_i}\right]\cdot(\mathbf{p}-\mathbf{p}_i)}\,, \end{aligned} \tag{8.2.49}$$

ou, en terme de la fonction F définie en (8.2.41) :

$$\Psi_{\rm dif}(\mathbf{r};t) \approx e^{i\theta_{\rm dif}(\mathbf{r},t)}\,\frac{f_{\mathbf{p}_i}(\hat{\mathbf{r}})}{r}\,F\!\left(\left[r-\frac{p_i}{m}(t-t_0)\right]\hat{\mathbf{p}}_i-\mathbf{b}\right). \tag{8.2.50}$$

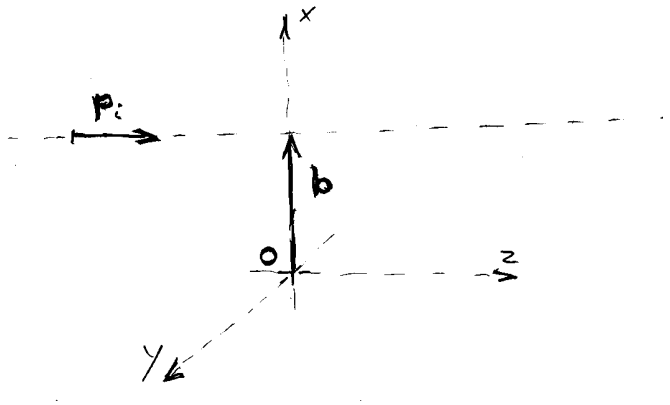


FIG. 8.11 – **Un choix d'axes pour la diffusion**
L'origine O est quelque part dans la zone d'action du potentiel. L'axe Oz est parallèle au vecteur d'onde moyen $\mathbf{p}_\mathrm{i}$ de la superposition. L'axe Ox est dirigé vers la position d'approche minimale du centre du paquet d'ondes planes.

Le paquet d'ondes sphériques, $\Psi_\mathrm{dif}(\mathbf{r};t)$, ne prend donc éventuellement de valeur notable que lorsque l'argument de F est dans un pavé $\Delta\mathbf{r}$ autour de zéro. Les directions de $\mathbf{p}_\mathrm{i}$ et de $\mathbf{b}$ étant orthogonales, cela implique deux conditions indépendantes. Choisissant, pour les besoins de la cause, les axes indiqués sur la figure **8.11**, ces conditions se ramènent à :

$$\begin{aligned} \left| r - \frac{p_\mathrm{i}}{m}\,(t-t_0) \right| &\lesssim \Delta z\,, \\ \left| \mathbf{b} \right| &\lesssim \Delta x\,. \end{aligned} \tag{8.2.51}$$

En pratique, il faut donc que deux conditions soient simultanément satisfaites :

$$\begin{aligned} &0 \leq b \lesssim \Delta x\,, \\ &0 < r \approx \frac{p_\mathrm{i}}{m}\,(t-t_0)\,, \end{aligned} \tag{8.2.52}$$

sans oublier, bien entendu, que ces considérations ne sont pertinentes que dans la région asymptotique, $r \to \infty$, ou tout au moins hors de portée du potentiel. La première condition nous dit que Ψ_dif ne peut contribuer, outre Ψ_0, au comportement asymptotique que si le paramètre d'impact est assez petit pour que le paquet d'ondes planes n'épargne pas le centre diffuseur. Puisque r est positif, la deuxième condition impliqueque cette contribution ne peut se manifester qu'à des instants postérieurs à l'instant t_0 d'approche minimale du paquet d'ondes planes.

Nous pouvons maintenant représenter l'évolution de la densité de probabilité en position, $|\Psi(\mathbf{r};t)|^2$, figure **8.12**. Le paquet d'ondes planes incident représente bien la particule incidente de l'espérience. Si ce paquet d'ondes "rate" le diffuseur, la particule poursuit son mouvement rectiligne uniforme. Mais si le paquet d'ondes passe à portée du diffuseur, on en reste avec une situation plus complexe, même après un certain temps de décantation de l'état intermédiaire pour atteindre le comportement asymptotique. La contribution Ψ_dif entre alors en scène et se manifeste par de l'amplitude de probabiité en position, concentrée

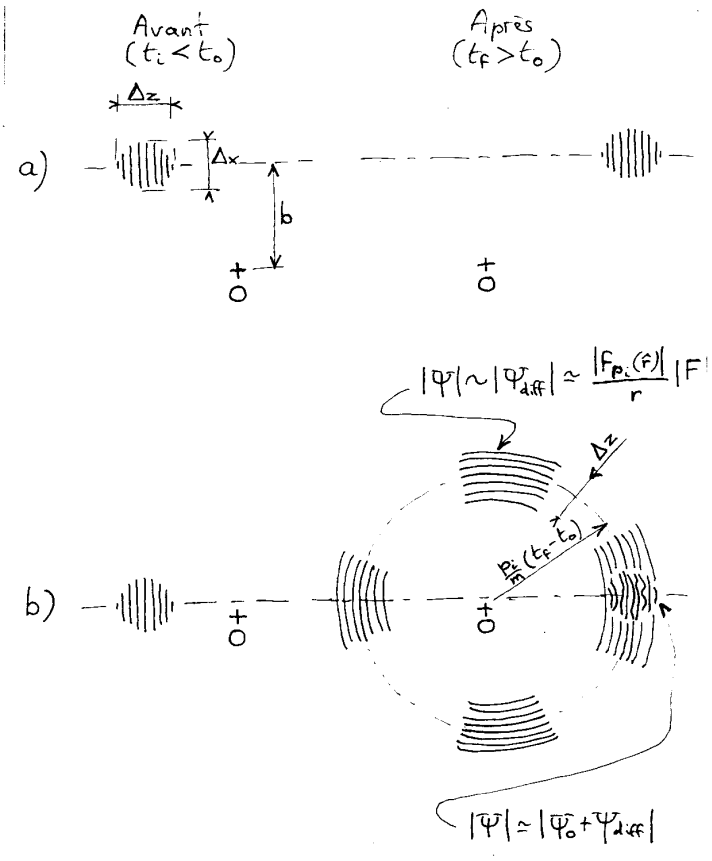


FIG. 8.12 – **Deux scénarios de diffusion**
Dans la séquence initiale, le centre du paquet d'ondes planes Ψ_0 qui représente le quanton incident, $\mathbf{r}_c(t) = (\mathbf{p}_i/m)\,(t - t_0) + \mathbf{b}$, se déplace à vitesse constante. Deux types de cas peuvent alors se produire :
a) Le paramètre d'impact b est plus grand que la largeur du paquet d'ondes planes. Celui-ci continue, comme si de rien n'était, son évolution rectiligne uniforme.
b) Le paquet d'ondes balaye le centre diffuseur. Il s'ensuit une situation intermédiaire compliquée mais, au final, l'état du quanton est représenté par un paquet d'ondes sphériques, $\Psi_{\rm dif}$, dont la dépendance directionnelle est donnée par l'amplitude de diffusion $f_{\mathbf{p}_i}(\hat{\mathbf{r}})$, ajouté au paquet d'ondes planes. Dans la direction avant, les deux contributions peuvent coexister et donner des termes d'interférence dans la densité de probabilité en position.

radialement dans une coquille sphérique dont l'épaisseur est égale à la largeur Δz du paquet d'ondes planes et dont le rayon moyen croît à la vitesse p_i/m. Cette amplitude dépend aussi de la direction, mais uniquement par l'amplitude de diffusion $f_{\mathbf{p}_\mathrm{i}}(\hat{\mathbf{r}})$ en facteur. On conçoit donc l'importance du rôle que va jouer l'amplitude de diffusion dans la répartition directionnelle de la probabilité en position du quanton.

Dans la phase initiale, la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r};t_\mathrm{i})$ est équivalente au paquet d'ondes planes $\Psi_0(\mathbf{r};t_\mathrm{i})$ qui est de carré sommable. Comme l'évolution conserve la norme, la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r};t)$, construite par superposition (8.2.33), est de carré sommable *à tout instant*. Pour que $\Psi(\mathbf{r};t)$ soit normée, il suffit que les coefficients de la superposition soient choisis en sorte que :

$$\int \mathrm{d}^3p\,|c(\mathbf{p})|^2 = \frac{1}{(2\pi)^3}\,. \tag{8.2.53}$$

Le paquet d'ondes planes (8.2.35) est alors normé, ainsi que, envertu de l'expression (8.2.40), la fonction $F(\mathbf{u})$.

La conservation de la norme au cours du temps explique la nécessité des contributions simultanées des paquets d'ondes planes et sphériques, Ψ_0 et Ψ_dif dans la région avant. De la condition de conservation

$$\|\Psi(t_\mathrm{f})\|^2 = \|\Psi(t_\mathrm{i})\|^2\,, \tag{8.2.54}$$

entre deux instants, assez longtemps avant et après la collision pour pouvoir recourir au comportement asymptotique, on obtient :

$$\|\Psi_0(t_\mathrm{f}) + \Psi_\mathrm{dif}(t_\mathrm{f})\|^2 = \|\Psi_0(t_\mathrm{i})\|^2 = \|\Psi_0(t_\mathrm{f})\|^2\,, \tag{8.2.55}$$

puisque la norme du paquet d'ondes planes se conserve. Dans le premier membre, les contributions des normes $\|\Psi_0(t_\mathrm{f})\|^2$ et $\|\Psi_\mathrm{dif}(t_\mathrm{f})\|^2$ doivent donc être compensées par des termes d'interférence des amplitudes $\Psi_0(\mathbf{r};t_\mathrm{f})$ et $\Psi_\mathrm{dif}(\mathbf{r};t_\mathrm{f})$ dans la région où elles contribuent toutes deux, c'est-à-dire vers l'avant. Ainsi, l'amplitude de diffusion avant $f_{\mathbf{p}_\mathrm{i}}(\hat{\mathbf{p}}_\mathrm{i})$ ne peut être nulle ; de fait elle a une signification physique fondamentale (voir le théorème optique dans *Rudiments*, chapitre 5, section 3C)).

Pour tirer parti de la situation expérimentale, on dispose un détecteur, généralement hors de la direction avant. (Les probabilités de diffusion sont le plus souvent très faibles, tandis que la sensibilité du détecteur ne résisterait pas au déluge du faisceau transmis, à peine atténué par la diffusion.) Pour nos besoins, un détecteur, à trois dimensions maintenant, comporte deux diaphragmes et un voyant lumineux, figure **8.13**. Ce détecteur n'est donc sensible qu'à la composante Ψ_dif du comportement asymptotique (voir figure **8.12**). Le critère expérimental de qualité du détecteur étant le même que dans le cas unidimensionnel, on décompose le paquet d'ondes Ψ_dif en somme de deux contributions : l'une qui se dirige dans le diaphragme d'entrée du détecteur, l'autre qui évite le détecteur, soit :

$$\Psi_\mathrm{dif}(\mathbf{r};t) = \Theta\big(\hat{\mathbf{r}};\hat{\mathbf{r}}_\mathrm{d},\mathrm{d}^2r_\mathrm{d}\big)\Psi_\mathrm{dif}(\mathbf{r};t) + \Big[1-\Theta\big(\hat{\mathbf{r}};\hat{\mathbf{r}}_\mathrm{d},\mathrm{d}^2r_\mathrm{d}\Big]\Psi_\mathrm{dif}(\mathbf{r};t)\,, \tag{8.2.56}$$

la fonction Θ prenant la valeur 1 ou 0 selon que la direction $\hat{\mathbf{r}}$ appartient ou non à l'angle solide d^2r_d dans la direction $\hat{\mathbf{r}}_\mathrm{d}$. Ces deux contributions sont évidemment

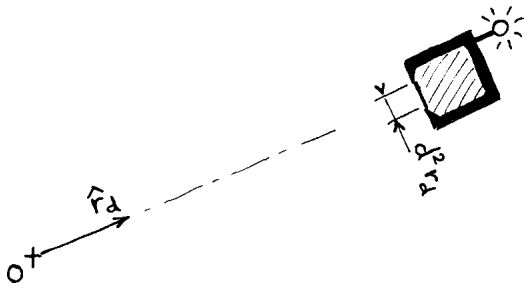


FIG. 8.13 – **Un détecteur de particules**
Dans le principe, rien de plus que deux diaphragmes précédant un volume sensible capable de déclencher un voyant lumineux, un haut-parleur ou une échelle de comptage. Le détecteur est caractérisé par sa section d'entrée et son axe. Lorsque le détecteur est dirigé vers un centre diffuseur O, ses caractéristiques se ramènent à un angle solide $\mathrm{d}^2 r_\mathrm{d}$ dans la direction de vecteur unitaire $\hat{\mathbf{r}}_\mathrm{d}$.

orthogonales et, pour les mêmes raisons que dans le cas unidimensionnel, la probabilité de déclenchement du détecteur est donnée par la norme de la composante qui se dirige dans le détecteur :

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}^2\mathcal{P}_\mathrm{d} &= \|\Theta\Psi_\mathrm{dif}\|^2 \\
&= \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^2 \left| \frac{F\Big(\big[r - \frac{p_\mathrm{i}}{m}(t-t_0)\big]\hat{\mathbf{p}}_\mathrm{i} - \mathbf{b}\Big)}{r} \right|^2 \\
&\qquad\qquad \times \int_{4\pi} \mathrm{d}^2 r\, |f_{\mathbf{p}_\mathrm{i}}(\hat{\mathbf{r}})|^2\, \Theta\big(\hat{\mathbf{r}}; \hat{\mathbf{r}}_\mathrm{d}, \mathrm{d}^2 r_\mathrm{d}\big) \\
&\approx \mathrm{d}^2 r_\mathrm{d}\, |f_{\mathbf{p}_\mathrm{i}}(\hat{\mathbf{r}}_\mathrm{d})|^2 \int_0^\infty \mathrm{d}r \left| F\Big(\big[r - \frac{p_\mathrm{i}}{m}(t-t_0)\big]\hat{\mathbf{p}}_\mathrm{i} - \mathbf{b}\Big) \right|^2 . \qquad (8.2.57)
\end{aligned}$$

La fonction F n'est non nulle que pour des valeurs de r bien localisées (voir figure **8.12**). On peut donc sans dommage étendre l'intégration au domaine de $-\infty$ à $+\infty$; en utilisant les axes définis sur la figure **8.11**, on a finalement

$$\mathrm{d}^2\mathcal{P}_\mathrm{d} = \mathrm{d}^2 r_\mathrm{d}\, |f_{\mathbf{p}_\mathrm{i}}(\hat{\mathbf{r}}_\mathrm{d})|^2 \int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}z \left| F\Big(\big[z - \frac{p_\mathrm{i}}{m}(t-t_0)\big]\hat{\mathbf{z}} - b\hat{\mathbf{x}}\Big) \right|^2 . \qquad (8.2.58)$$

Notons que, toujours dans les mêmes conditions, l'intégrale est alors indépendante du temps t.

C Un cycle d'expériences

La recherche d'information à caractère statistique exige de ne pas se contenter d'une seule expérience avec un seul projectile incident sur un seul centre diffuseur. Écartant, pour l'instant, le cas où la cible est constituée de plusieurs centres, considérons maintenant l'envoi successif de N_p projectiles, chacun étant localisé dans un pavé mobile, ces divers pavés se répartissant uniformément dans une section S. On représente ainsi un faisceau de particules délimité par un diaphragme, voir figure **8.14**, incident sur un diffuseur unique. La fonction d'onde

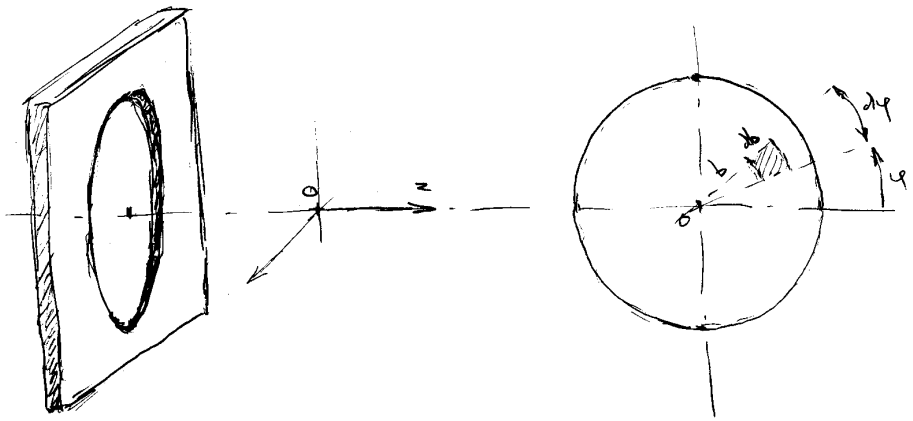


FIG. 8.14 – **Faisceau**
Les particules incidentes sont réparties uniformément dans une section S limitée par un diaphragme.

de chaque projectile est caractérisée par une valeur du paramètre d'impact $\mathbf{b}$, mais les projectiles n'ont pas tous la même valeur de $\mathbf{b}$. La répartition étant (supposée) uniforme, le nombre de projectiles qui traversent la section S dans le pavé $b\,\mathrm{d}b\,\mathrm{d}\varphi$ vaut :

$$\mathrm{d}^2 N_\mathrm{p} = \frac{N_\mathrm{p}}{S}\, b\,\mathrm{d}b\,\mathrm{d}\varphi\,. \tag{8.2.59}$$

Il lui correspond un nombre de quantons détectés qui est une variable aléatoire binômiale dont la valeur moyenne est donnée par :

$$\begin{aligned}\mathrm{d}^4\overline{N}_\mathrm{d} &= \mathrm{d}^2 N_\mathrm{p}\,\mathrm{d}^2\mathcal{P}_\mathrm{d}\\ &= \frac{N_\mathrm{p}}{S}\, b\,\mathrm{d}b\,\mathrm{d}\varphi\\ &\quad\times \mathrm{d}^2 r_\mathrm{d}\,|f_{\mathbf{p}_\mathrm{i}}(\hat{\mathbf{r}}_\mathrm{d})|^2 \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}z\,\left|F\Big(\big[z-\frac{p_\mathrm{i}}{m}(t-t_0)\big]\hat{\mathbf{z}}-b\hat{\mathbf{x}}\Big)\right|^2 .\end{aligned} \tag{8.2.60}$$

Dans la mesure où il accepte une particule, le détecteur est indifférent à ses origines ; autrement dit, le nombre moyen de quantons détectés vaut, tous paramètres d'impact confondus :

$$\begin{aligned}\mathrm{d}^2\overline{N}_\mathrm{d} &= \frac{N_\mathrm{p}}{S}\,|f_{\mathbf{p}_\mathrm{i}}(\hat{\mathbf{r}}_\mathrm{d})|^2\,\mathrm{d}^2 r_\mathrm{d}\\ &\quad\times\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}z\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\sqrt{S/\pi}}\mathrm{d}b\,b\,\left|F\Big(\big[z-\frac{p_\mathrm{i}}{m}(t-t_0)\big]\hat{\mathbf{z}}-b\hat{\mathbf{x}}\Big)\right|^2 .\end{aligned} \tag{8.2.61}$$

L'extension transverse des paquets d'ondes étant certainement inférieure (ou égale) au rayon du diaphragme, on peut sans inconvénient étendre l'intégrale sur b jusqu'à l'infini. Reste donc une intégration de $|F|^2$ dans tout l'espace qui vaut 1 puisque F n'est autre, à une phase près, que la fonction d'onde d'un paquet d'ondes libre (8.2.40), tant et si bien que :

$$\mathrm{d}^2\overline{N}_\mathrm{d} = \frac{N_\mathrm{p}}{S}\,|f_{\mathbf{p}_\mathrm{i}}(\hat{\mathbf{r}}_\mathrm{d})|^2\,\mathrm{d}^2 r_\mathrm{d}\,. \tag{8.2.62}$$

Définissant alors la *section efficace différentielle* de ce processus,

$$\mathrm{d}^2\sigma_{\mathbf{p}_\mathrm{i}\to\hat{\mathbf{r}}_\mathrm{d}} := \frac{\mathrm{d}^2\overline{N}_\mathrm{d}}{N_\mathrm{p}/S}\,, \tag{8.2.63}$$

on obtient enfin sa *distribution angulaire* :

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma_{\mathbf{p}_\mathrm{i}\to\hat{\mathbf{r}}_\mathrm{d}}}{\mathrm{d}^2 r_\mathrm{d}} = |f_{\mathbf{p}_\mathrm{i}}(\hat{\mathbf{r}}_\mathrm{d})|^2\,, \tag{8.2.64}$$

tout simplement égale, dans les conditions précitées, au carré du module de l'amplitude de diffusion apparaissant dans le comportement asymptotique de la fonction d'onde stationnaire associée à l'impulsion moyenne du quanton incident. L'expression (8.2.64) rend parfaitement compte de l'immense majorité des expériences malgré le caractère restrictif des hypothèses invoquées (((position et quantité de mouvement du quanton relativement bien définies).

La plupart des expériences de diffusion sont menées non seulement avec plusieurs projectiles mais aussi sur une cible constituée de plusieurs centres diffuseurs. Dans la mesure où l'on peut négliger les interférences entre amplitudes de diffusion par les divers centres (on y reviendra, dans la section 4), on obtient alors le nombre de quantons détectés en ajoutant les contributions des N_c centres diffuseurs sous le feu du faisceau, soit :

$$\begin{aligned}\mathrm{d}^2\overline{N}_\mathrm{d} &= N_\mathrm{c}\,\frac{N_\mathrm{p}}{S}\,|f_{\mathbf{p}_\mathrm{i}}(\hat{\mathbf{r}}_\mathrm{d})|^2\,\mathrm{d}^2 r_\mathrm{d}\\ &= N_\mathrm{p}\,n_\mathrm{c}\,\mathrm{d}^2\sigma_{\mathbf{p}_\mathrm{i}\to\hat{\mathbf{r}}_\mathrm{d}}\end{aligned} \tag{8.2.65}$$

en fonction du nombre de diffuseurs par unité d'aire, $n_\mathrm{c} = N_\mathrm{c}/S$. C'est la formule dite de la *diffusion incohérente* (on a ajouté les probabilités et non les amplitudes) si populaire, chez les physiciens nucléaires en particulier.

3 La théorie de Born

Nous allons maintenant établir quelques propriétés essentielles des états stationnaires de diffusion qui nous permettront d'obtenir une expression approchée de la section efficace aussi utile que simple et d'en déduire les comportements généraux de celle-ci.

A La série de Born

Afin d'étudier les propriétés des solutions stationnaires, inconnues, l'équation intégrale (8.2.25) est toute indiquée car elle rassemble tout ce qui est par ailleurs nécessaire pour bien définir ces solutions, à savoir équation différentielle et conditions aux limites. De plus, la notation de Dirac permet des manipulations formelles d'une grande légèreté. Nous utilisons donc l'équation intégrale de la diffusion pour les ondes sortantes, sous forme abrégée :

$$|\varphi_\mathbf{p}\rangle = |\phi_\mathbf{p}\rangle + G_0 V|\varphi_\mathbf{p}\rangle\,, \tag{8.3.1}$$

où l'opérateur fonction de Green $G_0(E)$ est évalué pour l'énergie $E = p^2/2m$. L'idée est que si le potentiel diffuseur V est assez faible, alors la solution de cette équation diffère peu de la solution libre :

$$|\varphi_\mathbf{p}\rangle \approx |\varphi^0_\mathbf{p}\rangle := |\phi_\mathbf{p}\rangle\,. \tag{8.3.2}$$

On peut à partir de là, en évaluant la correction apportée par le terme potentiel, espérer une meilleure approximation,

$$\begin{aligned} |\varphi_{\mathbf{p}}\rangle \approx |\varphi^1_{\mathbf{p}}\rangle &:= |\phi_{\mathbf{p}}\rangle + G_0 V|\varphi^0_{\mathbf{p}}\rangle \\ &= (I + G_0 V)|\phi_{\mathbf{p}}\rangle \,, \end{aligned} \tag{8.3.3}$$

point de départ de l'approximation suivante :

$$\begin{aligned} |\varphi_{\mathbf{p}}\rangle \approx |\varphi^2_{\mathbf{p}}\rangle &:= |\phi_{\mathbf{p}}\rangle + G_0 V|\varphi^1_{\mathbf{p}}\rangle \\ &= (I + G_0 V + G_0 V G_0 V)|\phi_{\mathbf{p}}\rangle \,. \end{aligned} \tag{8.3.4}$$

On en déduit, par itérations, une solution formelle de l'équation intégrale de la diffusion sous forme de développement en *série de Born*,

$$|\varphi_{\mathbf{p}}\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} (G_0 V)^n |\phi_{\mathbf{p}}\rangle \tag{8.3.5}$$

... si cette série admet une limite. (La détermination de conditions suffisantes que doit satisfaire le potentiel n'est pas facile !) Plus concrètement, en réalisation "$\mathbf{r}$", cette série fournit la fonction d'onde

$$\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|\varphi_{\mathbf{p}}\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \langle \mathbf{r}|(G_0 V)^n|\phi_{\mathbf{p}}\rangle \,, \tag{8.3.6}$$

avec, par exemple, pour le terme $n = 2$:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}|(G_0 V)^2|\phi_{\mathbf{p}}\rangle = \Big(-\frac{m}{2\pi}\Big)^2 \int \mathrm{d}^3 r' \, \frac{e^{ip|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \, V(\mathbf{r}') \\ \int \mathrm{d}^3 r'' \, \frac{e^{ip|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|}}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|} \, V(\mathbf{r}'') \, e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}''} \,. \end{aligned} \tag{8.3.7}$$

B L'approximation de Born

En ne retenant de la série de Born que la première correction à la solution libre, on obtient l'"approximation de Born" de la solution stationnaire de diffusion (que nous appelions $|\varphi^1_{\mathbf{p}}\rangle$),

$$|\varphi^{\mathrm{B}}_{\mathbf{p}}\rangle = |\phi_{\mathbf{p}}\rangle + G_0 V|\phi_{\mathbf{p}}\rangle \,, \tag{8.3.8}$$

autrement dit, la fonction d'onde approchée :

$$\varphi^{\mathrm{B}}_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} - \frac{m}{2\pi} \int \mathrm{d}^3 r' \, \frac{e^{ip|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \, V(\mathbf{r}') \, e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'} \,. \tag{8.3.9}$$

Sur cette expression, on lit directement le comportement asymptotique lorsque $r \to \infty$ dans la direction $\hat{\mathbf{r}}$:

$$\varphi^{\mathrm{B}}_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \underset{r\to\infty}{\sim} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} + \left\{ -\frac{m}{2\pi} \int \mathrm{d}^3 r' \, e^{-ip\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}'} \, V(\mathbf{r}') \, e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'} \right\} \frac{e^{ipr}}{r} \,. \tag{8.3.10}$$

Le coefficient de e^{ipr}/r nous donne l'approximation de Born pour l'amplitude de diffusion que nous écrivons :

$$f_{\mathbf{p}}^{\mathrm{B}}(\hat{\mathbf{r}}) = -\frac{m}{2\pi}\int \mathrm{d}^3r'\, e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'}\, V(\mathbf{r}')\,, \tag{8.3.11}$$

moyennant la définition de la *quantité de mouvement transférée*, $\mathbf{q} := \mathbf{p}' - \mathbf{p}$, en fonction des quantités de mouvement incidente $\mathbf{p}$ et diffusée $\mathbf{p}' = p\hat{\mathbf{r}}$. L'approximation de Born (8.3.11) présente l'insigne avantage d'être une expression explicite, une simple quadrature de quantités connues, par rapport à l'expression exacte (8.2.30) implicite car en termes de $\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ solution inconnue de l'équation de Schrödinger.

Dans l'approximation de Born, le calcul de la distribution angulaire se réduit à une transformée de Fourier du potentiel,

$$\widehat{V}(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int \mathrm{d}^3r\, e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\, V(\mathbf{r})\,, \tag{8.3.12}$$

en terme de laquelle on a :

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma_{\mathbf{p}\to\hat{\mathbf{r}}}}{\mathrm{d}^2\omega} \approx \frac{\mathrm{d}^2\sigma^{\mathrm{B}}_{\mathbf{p}\to\hat{\mathbf{r}}}}{\mathrm{d}^2\omega} = \left|f_{\mathbf{p}}^{\mathrm{B}}(\hat{\mathbf{r}})\right|^2 = 2\pi m^2|\widehat{V}(\mathbf{q})|^2\,. \tag{8.3.13}$$

La distribution angulaire ne dépend de l'énergie incidente et de la direction de diffusion que par l'intermédiaire de la quantité de mouvement transférée $\mathbf{q}$.

Lorsque le potentiel ne dépend que de la distance au centre diffuseur (potentiel central), on peut pousser plus avant le calcul de l'approximation de Born en effectuant les intégrales angulaires. Si nous choisissons $\mathbf{q}$, donné, pour axe polaire, la transformée de Fourier du potentiel $V(r)$ peut s'écrire :

$$\widehat{V}(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^2 V(r)\int_0^\pi \mathrm{d}\theta\, \sin\theta\, e^{-iqr\cos\theta}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\,. \tag{8.3.14}$$

Elle ne dépend donc (et il ne pouvait en être autrement) que du module q de la quantité de mouvement transférée, et s'avère finalement réelle :

$$\widehat{V}(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{1}{q}\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r\, \sin(qr)\, V(r)\,. \tag{8.3.15}$$

Il en va de même pour l'amplitude de diffusion :

$$f_{\mathbf{p}}^{\mathrm{B}}(\hat{\mathbf{r}}) = -\frac{2m}{q}\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r\, \sin(qr)\, V(r)\,. \tag{8.3.16}$$

La symétrie sphérique du potentiel permet en outre d'établir une expression commode pour l'approximation de Born de la section efficace totale. Il vient alors :

$$\begin{aligned}\sigma_{\mathbf{p}}^{\mathrm{B}} &= \int \mathrm{d}^2\sigma^{\mathrm{B}}_{\mathbf{p}\to\hat{\mathbf{r}}} \\ &= 2\pi m^2\int \mathrm{d}^2\omega\, \widehat{V}^2(q)\,,\end{aligned} \tag{8.3.17}$$

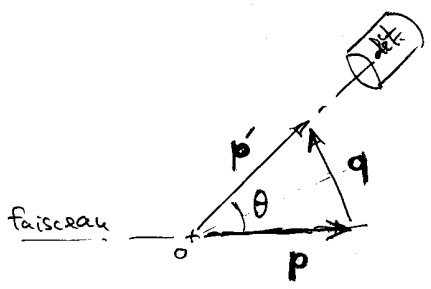


FIG. 8.15 – **Quantités de mouvement dans la diffusion par un potentiel**
En diffusion par un potentiel, donc élastique, les quantités de mouvement incidente $\mathbf{p}$, diffusée $\mathbf{p}'$ (avec $p' = p$), et transférée $\mathbf{q} = \mathbf{p}' - \mathbf{p}$, forment un triangle isocèle. Le module de la quantité de mouvement transférée vaut $q = 2p\sin(\theta/2)$ en fonction de l'angle de diffusion $\theta = (\mathbf{p}, \mathbf{p}')$.

intégré sur *toutes* les directions de détecteur $\hat{\mathbf{r}}$ (ou de diffusion $\hat{\mathbf{p}}'$). Prenons cette fois pour axe polaire la quantité de mouvement $\mathbf{p}$ du quanton incident. On a alors (voir la figure **8.15**) :

$$\begin{aligned} q &= 2p\sin\frac{\theta}{2}\,, \qquad 0 \le q \le 2p, \\ q^2 &= 2p^2(1-\cos\theta)\,, \\ q\,\mathrm{d}q &= p^2\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,, \end{aligned} \tag{8.3.18}$$

et donc

$$\begin{aligned} \mathrm{d}^2\omega &= \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi \\ &= \frac{q}{p^2}\,\mathrm{d}q\,\mathrm{d}\varphi\,. \end{aligned} \tag{8.3.19}$$

On trouve ainsi (comme il se devait pour un potentiel qui ne distingue aucune direction dans l'espace) que la section efficace totale ne dépend que du module de la quantité de mouvement du quanton incident, soit, dans l'approximation de Born :

$$\sigma_p^{\mathrm{B}} = (2\pi)^2\left(\frac{m}{p}\right)^2\int_0^{2p}\mathrm{d}q\,q\,\widehat{V}^2(q)\,, \tag{8.3.20}$$

ou, en fonction de l'énergie $E = p^2/2m$ du quanton incident,

$$\sigma_E^{\mathrm{B}} = 2\pi^2\,\frac{m}{E}\int_0^{2\sqrt{2mE}}\mathrm{d}q\,q\,\widehat{V}^2(q)\,. \tag{8.3.21}$$

C Conditions de validité

Nous allons voir que la question des conditions dans lesquelles l'approximation de Born rend compte d'un processus de diffusion élastique de manière satisfaisante, a priori facile, recèle néanmoins quelques subtilités.

Revenons aux équations différentielles dont sont solutions d'une part l'onde libre et d'autre part la fonction d'onde stationnaire de diffusion, caractérisées

par la quantité de mouvement "initiale" $\mathbf{p}$ (énergie $E = p^2/2m$) :

$$\left(E + \frac{1}{2m}\Delta\right) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} = 0\,, \tag{8.3.22}$$

$$\left(E + \frac{1}{2m}\Delta - V(\mathbf{r})\right) \varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = 0\,. \tag{8.3.23}$$

Intuitivement, ces solutions devraient être voisines dans la mesure où $E \approx E - V(\mathbf{r})$, et l'approximation de Born, qui consiste, au départ, à substituer l'onde libre $e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$ à la solution inconnue $\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$, devrait alors être satisfaisante. Ainsi, à potentiel $V(\mathbf{r})$ donné, lorsque l'énergie croît elle doit finir par atteindre un domaine où l'approximation de Born est justifiée. En ce sens, on a coutume de dire que l'approximation de Born est une approximation de *haute énergie*, mais cela soulève immédiatement deux questions plus précises qui vont exiger la formulation d'un critère plus quantitatif : à partir d'où l'énergie est-elle haute ? existe-t-il des potentiels assez faibles pour que l'approximation de Born soit valide quelle que soit l'énergie ?

Il suffit, pour la validité de l'approximation de Born, que la correction apportée au vecteur d'état libre, voir (8.3.8),

$$|\delta\varphi_{\mathbf{p}}\rangle = G_0\, V |\phi_{\mathbf{p}}\rangle\,, \tag{8.3.24}$$

soit "petite". Plus précisément, il suffit que les projections de la correction soient petites, en module, par rapport aux projections de la solution libre :

$$\left|\langle\mathbf{r}|\delta\varphi_{\mathbf{p}}\rangle\right| \ll \left|\langle\mathbf{r}|\phi_{\mathbf{p}}\rangle\right|\,, \qquad \text{pour tout } \mathbf{r}. \tag{8.3.25}$$

Or, la fonction d'onde libre $\langle\mathbf{r}|\phi_{\mathbf{p}}\rangle$, associée à une quantité de mouvement $\mathbf{p}$ donnée, est tout bonnement l'exponentielle $e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$ dont le module vaut 1. On en déduit une condition suffisante que doit satisfaire l'amplitude de la correction, à savoir $|\delta\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})| \ll 1$, pour tout $\mathbf{r}$. Explicitement, ladite amplitude vaut, au vu de (8.3.9) :

$$\delta\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = -\frac{m}{2\pi}\int \mathrm{d}^3 r'\, \frac{e^{ip|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, V(\mathbf{r}')\, e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'}\,. \tag{8.3.26}$$

L'intégrale étant étendue à tout l'espace, le changement de variable $\mathbf{r}' = \mathbf{R} + \mathbf{r}$ ne complique en rien les bornes et, choisissant l'axe $\hat{\mathbf{z}}$ selon la quantité de mouvement $\mathbf{p}$, on a :

$$\delta\varphi_{p\hat{\mathbf{z}}}(\mathbf{r}) = -\frac{m}{2\pi}\, e^{ipz}\, J_{p\hat{\mathbf{z}}}(\mathbf{r})\,, \tag{8.3.27}$$

où l'on a posé

$$J_{p\hat{\mathbf{z}}}(\mathbf{r}) \coloneqq \int \mathrm{d}^3 R\, \frac{e^{ip(R+Z)}}{R}\, V(\mathbf{R}+\mathbf{r})\,. \tag{8.3.28}$$

Notre condition suffisante de validité de l'approximation de Born devient donc :

$$m\left|J_{p\hat{\mathbf{z}}}(\mathbf{r})\right| \ll 1\,. \tag{8.3.29}$$

Pour en tirer des critères plus pratiques, et plus significatifs, nous pouvons nous contenter de considérer des potentiels centraux génériquement caractérisés par une pofondeur $|V_0|$ (ou une hauteur, ou une amplitude de variation) et par une portée a (l'ordre de grandeur du rayon de la région dans laquelle le potentiel

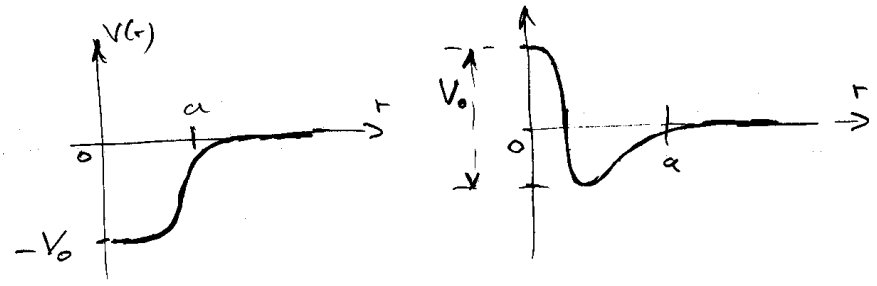


FIG. 8.16 – **"Profondeur" et portée du potentiel**
L'amplitude de variation V_0 et l'extension a du domaine où il n'a pas encore sa valeur asymptotique sont les caractéristiques primordiales d'un potentiel.

n'a pas sa valeur asymptotique $V(\infty)$), voir figure **8.16**. Remarquons que, pour pouvoir qualifier un potentiel de faible, ou plus exactement de peu d'effet, il ne suffit pas que $|V_0|$ *ou* a soient petits (un potentiel de Dirac, par exemple, a une portée nulle). Il faut qu'il en aille ainsi de $|V_0|$ *et* de a. Reste à préciser dans quelle mesure.

a) Critère de validité à basse énergie

C'est certainement le plus exigeant (ou le plus suffisant) puisque l'approximation de Born est essentiellement une approximation de *haute énergie* : qui peut le moins, ici, peut le plus.

Commençons par caractériser la "bassesse" de l'énergie du quanton de masse m, quantité de mouvement p, dans le potentiel caractérisé par l'amplitude de variation V_0 et la portée a. Comme on peut associer au quanton une énergie $E = p^2/2m$ et une longueur d'onde $\lambda = 1/p$, deux conditions sont à priori nécessaires :

$$\frac{p^2}{2m} \ll V_0 \qquad \text{et} \qquad \frac{1}{p} \gg a\,. \tag{8.3.30}$$

Nous allons voir que, pour le problème qui nous concerne, la deuxième condition, $pa \ll 1$, suffit pour caractériser une énergie basse.

Utilisons d'abord une approche heuristique pour déterminer très simplement le critère cherché, en remarquant qu'à basse énergie on a, à toute fin pratique, $p \approx 0$, et que la situation n'est plus caractérisée que par les paramètres m, V_0, et a. Or on ne peut former avec ces derniers qu'*un seul* type de combinaison sans dimension, à savoir mV_0a^2. Pour que le potentiel soit de faible effet , il faut que V_0 et a soient petits. Le critère suffisant de validité de l'approximation de Born à basse énergie (le cas le plus défavorable) et donc à toute énergie, ne peut donc être, a priori, que :

$$mV_0a^2 \ll 1\,. \tag{8.3.31}$$

On parvient à la même conclusion par une analyse plus technique, sinon plus convaincante, en repartant de la condition (8.3.29). À basse énergie, ou tout au moins $p \ll 1/a$, l'exponentielle dans l'intégrand de (8.3.28) reste pratiquement

constante, voisine de 1, dans le domaine de rayon a où le potentiel n'est pas nul. On a alors

$$\left|J_{p\hat{\mathbf{z}}}(\mathbf{r})\right| \approx \left|\int \mathrm{d}^3R\, \frac{V(\mathbf{R}+\mathbf{r})}{R}\right| \approx a^3\, \frac{V_0}{a} = V_0 a^2\,. \tag{8.3.32}$$

Appliquant (8.3.29), on retrouve bien le critère (8.3.31). Sauf cas de potentiel dont la forme serait assez compliquée pour ne pouvoir être caractérisée par la seule donnée d'une profondeur V_0 et d'une portée a, on peut en conclure que la satisfaction de $mV_0a^2 \ll 1$ garantit la validité de l'approximation de Born à toute énergie.

b) Critère de validité à haute énergie

À partir de quelles valeurs l'énergie ou la quantité de mouvement du quanton incident peuvent-elles être considérées comme assez élevées pour que la validité de l'approximation de Born soit assurée ? Paradoxalement, bien que l'approximation de Born soit, essentiellement, une approximation valide à haute énergie, la réponse à cette question est techniquement plus complexe.

D'ores et déjà, l'analyse dimensionnelle est, à elle seule, impuissante à fournir directement un critère car la quantité de mouvement p du projectile vient s'ajouter à la liste des paramètres intrinsèques m, V_0 et a. La condition cherchée est nécessairement de la forme $p \gg f(m, V_0, a)$, où la fonction f a la dimension de l'inverse d'une longueur, soit, puisque la combinaison mV_0a^2 est sans dimension, par exemple : $p \gg a^{-1}g(mV_0a^2)$, où g est une fonction sans dimension qui reste indéterminée.

L'approche heuristique la plus simple consiste à revenir à l'idée de paquet d'ondes incident et à faire intervenir la durée de l'interaction du paquet d'ondes avec le potentiel, $\tau_{\mathrm{int}} \approx a/v = ma/p$, où $v = p/m$ est la vitesse moyenne du paquet d'ondes. L'approximation de Born est a priori valide si la durée d'interaction τ_{int} est petite (ou v grande, comme on s'y attendait) certes, mais petite par rapport à quoi ? Par rapport au seul temps caractéristique que l'on puisse associer au potentiel, à savoir, dimensionnellement : $\tau_{\mathrm{pot}} \approx V_0^{-1}$. Le paquet d'ondes sera peu perturbé, et donc l'approximation de Born loisible, si $\tau_{\mathrm{int}} \ll \tau_{\mathrm{pot}}$, autrement dit :

$$p \gg mV_0a\,. \tag{8.3.33}$$

Ce critère est évidemment moins contraignant que (8.3.31) puisque, quels que soient le quanton (m) et le potentiel (V_0, a), il existe toujours des situations (p) où la condition (8.3.33) sera satisfaite.

Notons que, bien que le système soit caractérisé par une longueur a et une énergie $E = p^2/2m$ (ou une quantité de mouvement p, ou une longueur d'onde p^{-1}), l'un ou l'autre des critères $p \gg a^{-1}$, ou $E \gg V_0$, ou $p \gg \sqrt{mV_0}$, ne peut, pour cause d'indépendance à l'égard de grandeurs manifestement pertinentes, convenir, à lui seul, dans tous les cas. Enfin, le critère (8.3.33) peut lui aussi être établi par une analyse quantitative de la correction de Born $\delta\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$.

c) Récapitulation

Avant de conclure, il vaut encore la peine de comparer la section efficace obtenue par l'approximation de Born, et la section géométrique apparente que présente le potentiel diffuseur lorsqu'il est caricaturé en un puits de potentiel de profondeur V_0, rayon a.

La transformée de Fourier du potentiel (8.3.12) vaut, en ordre de grandeur :

$$\widehat{V}(\mathbf{q}) \approx \begin{cases} V_0 a^3 \,, & \text{si } q \lesssim 1/a, \\ 0 \,, & \text{si } q \gtrsim 1/a. \end{cases} \tag{8.3.34}$$

Reste, pour obtenir la section efficace (8.3.20), à évaluer, en ordre de grandeur toujours, l'intégrale

$$\int_0^{2p} \mathrm{d}q\, q\widehat{V}^2(q) \approx \begin{cases} V_0^2 a^6 p^2 \,, & \text{si } p \lesssim 1/a, \\ V_0^2 a^4 \,, & \text{si } p \gtrsim 1/a, \end{cases} \tag{8.3.35}$$

sans oublier que les conditions $p \lesssim 1/a$ ou $p \gtrsim 1/a$, si elles vont nous permettre d'évaluer la section efficace σ_p^{B}, ne préjugent en rien de la validité de celle-ci. On obtient finalement le rapport de la section efficace dans l'approximation de Born et de la section géométrique du diffuseur :

$$\frac{\sigma_p^{\mathrm{B}}}{a^2} \approx \begin{cases} (mV_0 a^2)^2 \,, & \text{si } p \lesssim \dfrac{1}{a}, \\ \left(\dfrac{mV_0 a}{p}\right)^2 \,, & \text{si } p \gtrsim \dfrac{1}{a}. \end{cases} \tag{8.3.36}$$

On voit donc à présent que, dans les conditions de validité de l'approximation de Born, $mV_0 a^2 \ll 1$ (suffisante), ou $p \gg mV_0 a$ (moins suffisante), on a (nécessairement) $\sigma_p^{\mathrm{B}} \ll a^2$.

En résumé :

— Quel que soit le potentiel, on finit toujours par atteindre des énergies pour lesquelles le critère $p \gg mV_0 a$ est satisfait et l'approximation de Born valide.

— Si le potentiel lui-même est assez faible, ou le quanton assez léger, $V_0 a^2 \ll 1/m$, alors l'approximation de Born est aussi valide à basse énergie, et a donc des chances de l'être à toute énergie.

—La faiblesse de la section efficace estimée à la Born par rapport à la section géométrique, $\sigma_p^{\mathrm{B}} \ll a^2$, est une condition nécessaire de validité de ladite approximation. Mais ce n'est pas une condition suffisante : un potentiel trop fort pour que l'approximation de Born soit valide à basse énergie peut néanmoins, en cas de résonance, (ou plus exactement d'antirésonance), conduire à une section efficace faible par rapport à sa section géométrique. L'élaboration d'un critère suffisant dans ce cas nécessite l'examen de la correction du second ordre (au delà de l'approximation de Born).

D Comportements des sections efficaces

a) Limites à basse énergie

Lorsque $p \to 0$, l'amplitude de diffusion dans l'approximation de Born (8.3.11) tend vers une limite :

$$f_{\mathbf{p}}^{\mathrm{B}}(\hat{\mathbf{r}}) \underset{p\to 0}{\longrightarrow} -\frac{m}{2\pi} \int \mathrm{d}^3 r'\, V(\mathbf{r}') \,, \tag{8.3.37}$$

indépendante de la direction de diffusion. Il s'ensuit que la distribution angulaire $|f_{\mathbf{p}}^{\mathrm{B}}(\hat{\mathbf{r}})|^2$ devient *isotrope* et tend vers une limite :

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma_{\mathbf{p}\to\hat{\mathbf{r}}}}{\mathrm{d}^2\omega} \underset{p\to 0}{\longrightarrow} \left(\frac{m}{2\pi} \int \mathrm{d}^3 r'\, V(\mathbf{r}')\right)^2 \,. \tag{8.3.38}$$

D'où aussi une limite pour la section efficace totale :

$$\sigma_{\mathbf{p}}^{\mathrm{B}} \underset{p\to 0}{\longrightarrow} \frac{1}{\pi}\left(m\int \mathrm{d}^3r'\, V(\mathbf{r}')\right)^2 . \tag{8.3.39}$$

Ces résultats, obtenus dans le cadre de l'approximation de Born, dont la validité n'a rien d'universel à basse énergie, ont en fait une portée plus générale : distribution angulaire et section efficace tendent bien vers des constantes, même lorsque l'approximation de Born est injustifiée, dans la mesure toujours où le potentiel n'induit pas de résonance à basse énergie.

b) Distribution angulaire à haute énergie

À haute énergie, l'approximation de Born finit toujours par être licite, soit, pour l'amplitude de diffusion :

$$f_{\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}}) \underset{p\gg mV_0a}{\sim} f_{\mathbf{p}}^{\mathrm{B}}(\hat{\mathbf{r}}) = -\frac{m}{2\pi}\int \mathrm{d}^3r'\, e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'}\, V(\mathbf{r}') , \tag{8.3.40}$$

où, rappelons-le, $\mathbf{q} = \mathbf{p}'-\mathbf{p} = p\,(\hat{\mathbf{r}}-\hat{\mathbf{p}})$, donc $q = 2p\sin(\theta/2)$, voir la figure **8.15**. Si le potentiel $V(\mathbf{r})$ n'est non nul que dans une boule de rayon a, sa transformée de Fourier, elle, n'a de valeur notable que dans la boule $q \lesssim 1/a$. À quantité de mouvement p donnée, on en déduit que l'amplitude de diffusion $f_{\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}})$ n'est notable que dans les directions telles que $\sin(\theta/2) \lesssim 1/2ap$. Si, de plus, on a $ap \gg 1$, l'amplitude de diffusion est finalement restreinte aux directions

$$\theta \lesssim \frac{1}{ap} , \qquad \text{pour } \; p \gg mV_0a \;\text{ et }\; p \gg \frac{1}{a}. \tag{8.3.41}$$

(Notons que les deux conditions sur p ne sont pas équivalentes ; la première n'implique pas plus la seconde que celle-ci celle-là.)

c) La régularité des traces de particules

Ainsi, à haute énergie, l'amplitude de diffusion, et donc la distribution angulaire, sont concentrées vers l'avant, dans un cône de plus en plus aigu, dont l'ouverture est de l'ordre de $1/ap$. Revenons alors à la diffusion d'un paquet d'ondes relativement, inégalités de Heisenberg obligent, bien localisé en quantité de mouvement et en position autour des valeurs $\mathbf{p}$ et $(\mathbf{p}/m)t + \mathbf{b}$ respectivement, incident sur un diffuseur de portée a.

Si le paramètre d'impact b est assez grand ($b \gtrsim \Delta_{\mathrm{i}}X + a$), le paquet d'ondes passe hors de portée du potentiel et poursuit son chemin comme si de rien n'était, figure **8.17a**.

Par contre, lorsque le paquet d'ondes incident passe dans la zone d'influence du potentiel, la diffusion entre en jeu et le paquet d'ondes évolue en une somme du paquet d'ondes initial et du paquet d'ondes diffusé dont la dépendance directionnelle est donnée par l'amplitude de diffusion $f_{\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}})$ concentrée dans un cône d'ouverture $1/ap$.

Le fonctionnement des détecteurs de traces des particules (émulsions, chambres à bulles, chambres de Wilson, etc.) relève de cette de cette analyse : le centre diffuseur y est un atome que l'interaction avec le quanton incident ionise (une séquelle énergétique mineure en regard de l'énergie élevée du quanton).

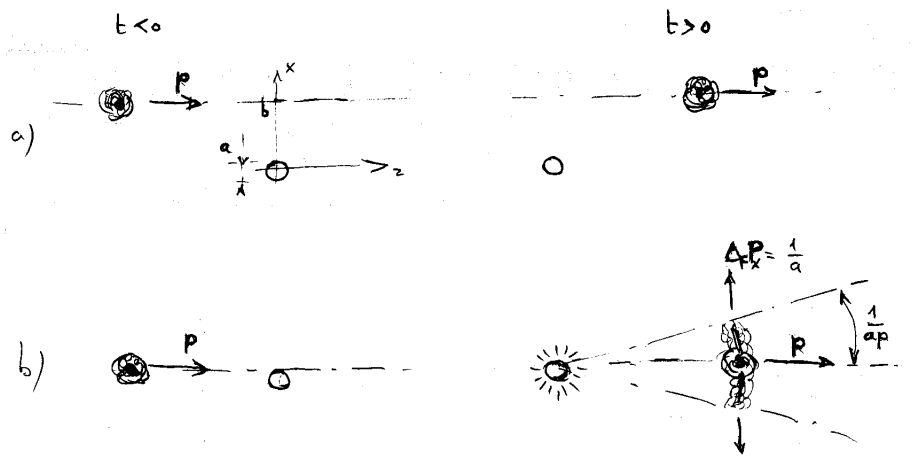


FIG. 8.17 – **Diffusion d'un quanton à haute énergie**
Le quanton, représenté par un paquet d'ondes de quantité de mouvement et position concentrées autour de $\mathbf{p}$ et $(\mathbf{p}/m)\,t + \mathbf{b}$ respectivement, est envoyé sur un centre diffuseur de portée a, pris comme origine. Les dispersions initiales de la position et de la quantité de mouvement transverses satisfont $\Delta_i X\, \Delta_i P_x \gtrsim 1/2$.
a) Le paquet d'ondes passe hors de portée du diffuseur ; rien ne se passe !
b) Le paquet d'ondes rencontre le diffuseur. Après coup, le paquet d'ondes se répand dans un cône autour de la direction avant, d'ouverture $\Delta\theta \approx 1/ap$. La dispersion de la quantité de mouvement transverse est passée à $\Delta_f P_x \approx p\,\Delta\theta = 1/a$. Si, par ailleurs, le potentiel est créé par une particule, un atome, un ion qui garde une séquelle (énergétiquement négligeable par rapport à l'énergie du quanton incident), éventuellement amplifiable, de l'interaction avec le quanton (quantité de mouvement de recul, ionisation,...), alors la position transverse du quanton au moment de l'interaction est maintenant connue à la dispersion $\Delta_i X \approx a$ près. Les dispersions ont changées, mais elles satisfont toujours l'inégalité de Heisenberg. Notons qu'après l'interaction, la dispersion transverse croît à mesure que le paquet d'ondes s'étale dans le cône de diffusion : $\Delta_t X = \Delta\theta\, z(t) \approx (1/ap)(p/m)t = t/ma$. Seule une nouvelle diffusion, sur un autre diffuseur dans le cône de diffusion, permettra de révéler une position ultérieure du quanton avec, à nouveau une dispersion de l'ordre de a.

À haute énergie, $1/ap \ll 1$, le paquet d'ondes diffusé ne sera donc susceptible de ioniser un second atome que si celui-ci est situé dans un cône étroit, dans la direction avant. Les atomes ionisés, que révèle un processus amplificateur (développement, croissance d'une bulle, d'une goutte, etc.), s'écartent donc peu de la direction initiale du quanton. (Un éventuel champ magnétique, disposé pour courber, faiblement, la trajectoire du quanton et mesurer ainsi sa quantité de mouvement, ne change rien à l'affaire.) Ainsi s'explique la régularité des traces observées, régularité qui pouvait sembler a priori paradoxale : les processus de diffusion quantique rayonnent dans toutes les directions certes, mais pas avec les mêmes probabilités, surtout à haute énergie.

d) Section efficace totale à haute énergie

La section efficace totale est alors équivalente à la section efficace calculée par l'approximation de Born, donnée par (8.3.20) dans le cas d'un potentiel central et dont le comportement asymptotique est facile à établir, tout au moins pour un potentiel régulier s'annulant assez vite à l'infini.

En effet, on a

$$\sigma_p^{\mathrm{B}} = (2\pi)^2 \left(\frac{m}{p}\right)^2 \left(\int_0^\infty \mathrm{d}q\, q\, \widehat{V}^2(q) - \int_{2p}^\infty \mathrm{d}q\, q\, \widehat{V}^2(q) \right) . \tag{8.3.42}$$

Or, en intégrant par partie l'expression de $\widehat{V}(q)$ donnée par (8.3.15), on obtient

$$\widehat{V}(q) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, \frac{1}{q^2} \int_0^\infty \mathrm{d}r\, \cos qr\, \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\big(r\, V(r)\big) . \tag{8.3.43}$$

Sauf pathologie du potentiel, la dérivée de $r\, V(r)$ est bornée et, multipliée par la fonction oscillante $\cos qr$, conduit à une intégrale qui va tendre vers zéro lorsque la fréquence d'oscillation q croît. Nous sommes ainsi assurés qu'il existe une valeur q_{M} telle $|\widehat{V}(q)| < M/q^2$ lorsque $q > q_{\mathrm{M}}$. Nous avons donc

$$\int_{2p}^\infty \mathrm{d}q\, q\, \widehat{V}^2(q) < \frac{M^2}{4(2p)^4} , \qquad \text{si } p > \frac{q_{\mathrm{M}}}{2}. \tag{8.3.44}$$

On a ainsi le comportement asymptotique de la section efficace totale à haute énergie :

$$\sigma_p \underset{p\to\infty}{\sim} \sigma_p^{\mathrm{B}} \underset{p\to\infty}{\sim} (2\pi)^2 \left(\frac{m}{p}\right)^2 \int_0^\infty \mathrm{d}q\, q\, \widehat{V}^2(q) , \tag{8.3.45}$$

où, en fonction de l'énergie du quanton,

$$\sigma_E^{\mathrm{B}} \underset{E\to\infty}{\sim} 2\pi^2\, \frac{m}{E} \int_0^\infty \mathrm{d}q\, q\, \widehat{V}^2(q) , \tag{8.3.46}$$

résultat qu'il en fait possible d'étendre aux potentiels non centraux.

En conclusion, quel que soit le potentiel, mais dans la mesure où celui-ci est assez doux, la section efficace totale de diffusion se comporte, à haute énergie, comme l'inverse de cette énergie.

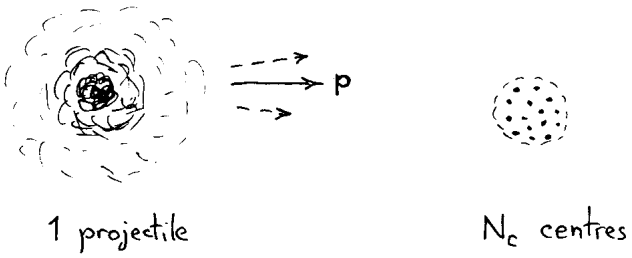


FIG. 8.18 – **Diffusion sur un ensemble de diffuseurs**
Ici, un gros paquet d'ondes (le projectile) diffuse sur un menu ensemble de centres diffuseurs élémentaires (la cible).

4 Diffusion par un ensemble de diffuseurs

L'analyse que nous avons développée s'applique évidemment telle quelle si un ensemble de diffuseurs peut être considéré comme un seul centre diffuseur, autrement dit si l'extension spatiale du paquet d'ondes incident est grande par rapport au domaine d'action dudit ensemble, voir figure **8.18**. C'est la situation intéressant les cristallographes, biologistes, et autres physiciens de la matière, molle ou condensée, dont le faisceau baigne entièrement l'objet de leur étude (leur précieux échantillon a plus de valeur, tout au moins à leurs yeux, que le faisceau). Il en va un peu différemment pour les physiciens nucléaires ou des particules, que nous abandonnons à leur sort en attendant la section suivante, et dont la cible (le terme aussi employé pour l'ensemble des centres diffuseurs individuels) déborde largement le faisceau incident (le faisceau est bien plus coûteux que la cible !).

A Approximation de diffusion simple

Nous considérons un ensemble de N_c centres diffuseurs, sources des potentiels $V_i(\mathbf{r})$ centrés sur les positions $\mathbf{r}_i$, avec $i = 1, 2, \ldots, N_c$. Il en résulte le potentiel

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_c} V_i(\mathbf{r}) \,. \tag{8.4.1}$$

Dans les termes du développement en série de Born (8.3.5) apparaissent alors des contributions de diffuseurs différents, dites de diffusion multiple. Par exemple,

au second ordre, voir (8.3.7), on trouvera (entre bien d'autres) un terme du type

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{r}|G_0V_1G_0V_2|\phi_{\mathbf{p}}\rangle = \Big(-\frac{m}{2\pi}\Big)^2 \int \mathrm{d}^3r' \, \frac{e^{ip|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, V_1(\mathbf{r}') \\ \int \mathrm{d}^3r'' \, \frac{e^{ip|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|}}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|}\, V_2(\mathbf{r}'')\, e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}''} \\ \underset{r\to\infty}{\sim} \Big(-\frac{m}{2\pi}\Big)^2 \frac{e^{ipr}}{r} \int \mathrm{d}^3r' e^{-ip\hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{r}'} V_1(\mathbf{r}') \\ \int \mathrm{d}^3r'' \, \frac{e^{ip|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|}}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|}\, V_2(\mathbf{r}'')\, e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}''} \, . \end{aligned} \tag{8.4.2}$$

Pour des potentiels individuels de portée a, les seules contributions à ces intégrales proviennent de valeurs de $\mathbf{r}'$ dans une boule de rayon a centrée en $\mathbf{r}_1$, et de valeurs de $\mathbf{r}''$ dans une boule analogue centrée en $\mathbf{r}_2$. Si la distance minimale entre deux centres diffuseurs de l'ensemble est de l'ordre de $d \gg a$, on n'a donc, effectivement, que des contributions $|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''| \gtrsim d \gg a$.

Le comportement asymptotique (8.4.2) nous intéresse car il conditionne l'amplitude de diffusion. Comparons-le avec le comportement asymptotique d'un autre terme du second ordre où intervient deux fois le même diffuseur, par exemple :

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{r}|G_0V_1G_0V_1|\phi_{\mathbf{p}}\rangle \underset{r\to\infty}{\sim} \Big(-\frac{m}{2\pi}\Big)^2 \frac{e^{ipr}}{r} \int \mathrm{d}^3r' e^{-ip\hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{r}'} V_1(\mathbf{r}') \\ \int \mathrm{d}^3r'' \, \frac{e^{ip|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|}}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|}\, V_1(\mathbf{r}'')\, e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}''} \, . \end{aligned} \tag{8.4.3}$$

Ce sont cette fois-ci les valeurs de $\mathbf{r}'$ et $\mathbf{r}''$ dans la *même* boule de centre $\mathbf{r}_1$, rayon a, qui contribuent aux intégrales et l'on a, typiquement : $|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''| \lesssim a$. On en déduit que, tout au moins asymptotiquement,

$$\langle \mathbf{r}|G_0V_1G_0V_2|\phi_{\mathbf{p}}\rangle \underset{r\to\infty}{\approx} \frac{a}{d}\langle \mathbf{r}|G_0V_1G_0V_1|\phi_{\mathbf{p}}\rangle \, , \qquad \text{avec } \frac{a}{d} \ll 1, \tag{8.4.4}$$

d'où l'idée de sommer partiellement la série de Born en regroupant tous les termes de diffusion simple :

$$\begin{aligned}|\varphi_{\mathbf{p}}\rangle = |\phi_{\mathbf{p}}\rangle + \sum_{i=1}^{N_\mathrm{c}} \sum_{n=1}^{\infty} (G_0V_i)^n |\phi_{\mathbf{p}}\rangle \\ + \sum_{i=1}^{N_\mathrm{c}} \sum_{j\neq i} \sum_{n=1}^{\infty} (G_0V_i)^n G_0V_j|\phi_{\mathbf{p}}\rangle + \cdots \end{aligned} \tag{8.4.5}$$

L'approximation dite de *diffusion simple* consiste à négliger tous les termes de diffusion multiple (il est difficile d'en donner des critères de validité un tant soit peu rigoureux.) On obtient alors

$$|\varphi_{\mathbf{p}}\rangle \approx |\phi_{\mathbf{p}}\rangle + \sum_{i=1}^{N_\mathrm{c}} \sum_{n=1}^{\infty} (G_0V_i)^n |\phi_{\mathbf{p}}\rangle \, , \tag{8.4.6}$$

FIG. 8.19 – **Translation d'un centre diffuseur**
Par changement de variable $\mathbf{r}$ en $\mathbf{r} - \mathbf{r}_i$, on passe de la fonction d'onde de diffusion par un centre diffuseur pris comme origine (a), à la fonction d'onde correspondant au même centre placé en $\mathbf{r}_i$ (b). Lorsque $r \to \infty$, on a bien entendu $\mathbf{r} - \mathbf{r}_i \sim \mathbf{r}$.

autrement dit :

$$\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \underset{r\to\infty}{\approx} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} + \sum_{i=1}^{N_c} f_{i,\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}})\,\frac{e^{ipr}}{r}\,, \tag{8.4.7}$$

où $f_{i,\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}})$ est l'amplitude de diffusion dans la direction $\hat{\mathbf{r}}$, de l'onde $e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$ incidente sur le potentiel individuel $V_i(\mathbf{r})$ centré en $\mathbf{r}_i$.

B Amplitude de diffusion simple

On lit à présent directement sur l'expression (8.4.7) l'amplitude de diffusion par l'ensemble de diffuseurs, dans l'approximation de diffusion simple :

$$\mathcal{F}_{\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}}) \approx \sum_{i=1}^{N_c} f_{i,\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}})\,, \tag{8.4.8}$$

On pouvait certes s'attendre intuitivement à ce résultat, mais il importe de ne pas oublier que l'amplitude $f_{i,\mathbf{p}}$ concerne un diffuseur situé en $\mathbf{r}_i$ plutôt qu'à l'origine comme nous en avions décidé dans l'analyse de la diffusion par un potentiel, section 2A.

Appelons $f_{0,\mathbf{p}}$ l'amplitude de diffusion d'un diffuseur pris comme origine (figure **8.19a**). Cela signifie que la fonction d'onde $\varphi_{0,\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ de l'état de diffusion d'une onde $e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$ par ce diffuseur a pour comportement asymptotique

$$\varphi_{0,\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \underset{r\to\infty}{\sim} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} + f_{0,\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}})\,\frac{e^{ipr}}{r}\,. \tag{8.4.9}$$

Remplaçant $\mathbf{r}$ par $\mathbf{r} - \mathbf{r}_i$ (ce qui revient à considérer le diffuseur en $\mathbf{r}_i$, voir figure **8.19b**), on a

$$\begin{aligned}\varphi_{0,\mathbf{p}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) &\underset{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|\to\infty}{\sim} e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)} + f_{0,\mathbf{p}}\left(\frac{\mathbf{r}-\mathbf{r}_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}\right)\frac{e^{ip|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|} \\ &\underset{r\to\infty}{\sim} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}_i}e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} + e^{-i\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}_i} f_{0,\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}})\,\frac{e^{ipr}}{r}\,,\end{aligned} \tag{8.4.10}$$

où l'on a posé $\mathbf{p}' = p\hat{\mathbf{r}}$. Mais cette fonction d'onde représente la diffusion de l'onde plane $e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}_i}e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$. Mais, en multipliant les deux membres de (8.4.10) par

le facteur de phase global $e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}_i}$, on obtient

$$e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}_i}\varphi_{0,\mathbf{p}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \underset{r\to\infty}{\sim} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} + e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\cdot\mathbf{r}_i} f_{0,\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}})\,\frac{e^{ipr}}{r}\,, \tag{8.4.11}$$

c'est-à-dire un comportement asymptotique de fonction d'onde stationnaire de diffusion de l'onde plane $e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$ par un diffuseur situé en $\mathbf{r}_\mathrm{i}$, processus auquel correspond donc l'amplitude de diffusion :

$$f_{i,\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}}) = e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} f_{0,\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}})\,, \tag{8.4.12}$$

en terme de la quantité de mouvement transférée au projectile, $\mathbf{q} = \mathbf{p}' - \mathbf{p}$, figure **8.15**.

Pour ne pas alourdir encore plus cet exposé de principe, nous nous contentons maintenant du cas où tous les centres diffuseurs sont *identiques*, et nous omettrons l'indice 0 dans la désignation de l'amplitude de diffusion $f_{0,\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}})$ caractéristique d'un diffuseur individuel. L'amplitude de diffusion par l'ensemble des diffuseurs est alors donnée par

$$\mathcal{F}_\mathbf{p}(\hat{\mathbf{r}}) = f_\mathbf{p}(\hat{\mathbf{r}}) \sum_{i=1}^{N_\mathrm{c}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i}\,, \tag{8.4.13}$$

en termes de l'amplitude de diffusion par un seul centre, et du *facteur de structure* $\sum_{i=1}^{N_\mathrm{c}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i}$ où se trouvent prises en compte les dispositions relatives des centres diffuseurs.

C Sections efficaces cohérente et incohérente

La grandeur directement accessible à l'expérience est la distribution angulaire

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}^2 r} &= \left|\mathcal{F}_\mathbf{p}(\hat{\mathbf{r}})\right|^2 \\
&= \left|f_\mathbf{p}(\hat{\mathbf{r}})\right|^2 \sum_{i,j=1}^{N_\mathrm{c}} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)} \\
&= \left|f_\mathbf{p}(\hat{\mathbf{r}})\right|^2 \left[\sum_{i=j} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)} + \sum_{i\neq j} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)}\right] \\
&= \left|f_\mathbf{p}(\hat{\mathbf{r}})\right|^2 \left[N_\mathrm{c} + \sum_{i<j}\left(e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)} + e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_i)}\right)\right] \\
&= \left|f_\mathbf{p}(\hat{\mathbf{r}})\right|^2 \left[N_\mathrm{c} + 2\sum_{i<j}\cos\left(\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)\right)\right].
\end{aligned} \tag{8.4.14}$$

La coutume est alors d'introduire la distribution angulaire de diffusion par les N_c centres, rapportée à un seul centre, et appelée distribution angulaire de *diffusion cohérente* :

$$\frac{\mathrm{d}^2\Sigma_\mathrm{coh}}{\mathrm{d}^2 r} := \frac{1}{N_\mathrm{c}}\left|\mathcal{F}_\mathbf{p}(\hat{\mathbf{r}})\right|^2. \tag{8.4.15}$$

Ainsi, le nombre moyen de quantons détectés dans l'angle solide $\mathrm{d}^2 r$, dans la direction $\hat{\mathbf{r}}$, après envoi de N_p quantons d'un faisceau de section S, quantité de

mouvement $\mathbf{p}$, sur un ensemble de N_c diffuseurs, qui est donné par l'expression (8.2.62), soit

$$\mathrm{d}^2\overline{N}_\mathrm{d} = \frac{N_\mathrm{p}}{S}\left|\mathcal{F}_\mathbf{p}(\hat{\mathbf{r}})\right|^2 \mathrm{d}^2 r\,, \tag{8.4.16}$$

peut aussi s'écrire :

$$\mathrm{d}^2\overline{N}_\mathrm{d} = N_\mathrm{c}\frac{N_\mathrm{p}}{S}\,\mathrm{d}^2\Sigma_\mathrm{coh}\,. \tag{8.4.17}$$

Cette expression est encore plus éloquente si l'on écrit la distribution angulaire cohérente en fonction de la distribution angulaire de diffusion par un seul centre, ou distribution angulaire de *diffusion incohérente* :

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma_\mathrm{inc}}{\mathrm{d}^2 r} := \left|f_\mathbf{p}(\hat{\mathbf{r}})\right|^2\,. \tag{8.4.18}$$

En effet, il vient alors :

$$\begin{aligned}\mathrm{d}^2\Sigma_\mathrm{coh} &= \frac{1}{N_\mathrm{c}}\left|\mathcal{F}_\mathbf{p}(\hat{\mathbf{r}})\right|^2\mathrm{d}^2 r\\ &= \left|f_\mathbf{p}(\hat{\mathbf{r}})\right|^2\left[1+\frac{2}{N_\mathrm{c}}\sum_{i<j}\cos\left(\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)\right)\right]\mathrm{d}^2 r\\ &= \left[1+\frac{2}{N_\mathrm{c}}\sum_{i<j}\cos\left(\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)\right)\right]\mathrm{d}^2\sigma_\mathrm{inc}\,.\end{aligned} \tag{8.4.19}$$

Ainsi, l'expression (8.4.17) a précisément la forme subodorée (8.2.65), mais elle contient de plus la possibilité d'une contribution cohérente à la distribution angulaire.

a) Projectiles mous

Lorsque l'énergie du quanton incident est basse, on se trouve dans la situation dite d'un projectile "mou". Encore faut-il préciser "basse" par rapport à quoi ? Prenons l'échelle de quantité de mouvement (et donc d'énergie) fournie par la taille D de l'ensemble de diffuseurs baigné par le faisceau, et considérons le cas où la longueur d'onde associée au projectile $\lambda\!\!\!^{-} = 1/p \gg D$. Il s'ensuit (voir figure **8.20**) : $\cos\left(\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)\right) \approx 1$ quel que soit le couple (i,j) de centres diffuseurs considéré. Dans ces conditions, la contribution du terme d'interférence dans la section efficace différentielle (8.4.19) devient :

$$\frac{2}{N_\mathrm{c}}\sum_{i<j}\cos\left(\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)\right) \approx \frac{2}{N_\mathrm{c}}\sum_{i<j}1 = \frac{2}{N_\mathrm{c}}\,\frac{N_\mathrm{c}(N_\mathrm{c}-1)}{2} \underset{N_\mathrm{c}\gg 1}{\sim} N_\mathrm{c}\,, \tag{8.4.20}$$

dans la mesure où la cible comporte un grand nombre de centres diffuseurs. On a ainsi :

$$\mathrm{d}^2\Sigma_\mathrm{coh} \approx N_\mathrm{c}\,\mathrm{d}^2\sigma_\mathrm{inc}\,, \tag{8.4.21}$$

résultat quelque peu surprenant de prime abord puisque le nombre moyen de quantons détectés (8.4.17) est alors proportionnel à N_c^2, le carré du nombre de centres diffuseurs, mais déjà rencontré en interférences optiques (lorsqu'on superpose, par exemple, deux ondes planes identiques, on obtient une onde d'amplitude double et donc d'intensité quadruple).

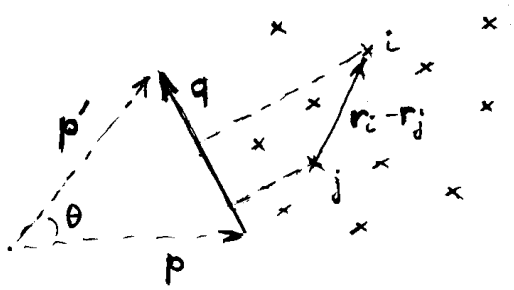


FIG. 8.20 – **Contribution d'un couple de diffuseurs**
La distance entre deux centres diffuseurs i et j est supérieure à une valeur minimale (la distance entre "plus proches voisins") et inférieure à la taille de l'échantillon : $d \leq |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \leq D$. En fonction du module p (conservé dans une diffusion élastique) de la quantité de mouvement du projectile, et de l'angle de diffusion θ, la quantité de mouvement $\mathbf{q}$ transférée au projectile a pour module $q = 2p\sin(\theta/2)$. On a donc : $0 \leq |\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)| \leq 2pD\sin(\theta/2)$.
À basse énergie, $p \ll 1/D$, il s'ensuit $|\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)| \ll 1$, et $\cos\big(\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\big) \approx 1$, quel que soit le couple (i,j).
À haute énergie, $p \gg 1/D$, et hormis la direction avant, $\theta \approx 0$, l'argument $|\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)|$ prend toutes sortes de valeurs, petites ou grandes par rapport à 2π, selon le couple considéré, et il en va de même pour $\cos\big(\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\big)$ entre -1 et $+1$.

Ce nombre N_c de centres diffuseurs en situation d'interférence constructive est la seule information les concernant qui transparaisse dans la section efficace de diffusion cohérente, puisque l'on a par ailleurs perdu toute sensibilité de la distribution angulaire aux détails de leurs positions dans l'échantillon. On perd même presque toute l'information sur les caractéristiques de la diffusion par un seul centre puisque la hiérarchie $pa \ll pd < pD \ll 1$ implique, dans la mesure où l'approximation de Born est valide, que la distribution angulaire $\mathrm{d}^2\sigma_\mathrm{inc}/\mathrm{d}^2r$ est isotrope, résultat (8.3.38).

b) Projectiles durs

Reprenons à présent l'expression (8.4.14) de la distribution angulaire, dans le cas où $\lambda = 1/p \ll d$, la distance minimale entre deux centres diffuseurs. Puisque $p \gg 1/d$ et $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \geq d$, les contributions $\cos\big(\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\big)$ prennent (en dehors de la direction avant, $\theta = 0$) toutes sortes de valeurs entre -1 et $+1$, figure **8.20**. La somme sur tous les couples, $\sum_{i<j}\cos\big(\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\big)$, est alors pratiquement nulle... sauf si plusieurs couples donnent la même valeur de $\cos\big(\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\big)$. Dans ces conditions, on obtient la distribution angulaire

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}^2r} \approx N_\mathrm{c}\big|f_\mathbf{p}(\hat{\mathbf{r}})\big|^2 . \tag{8.4.22}$$

La section efficace rapportée à un diffuseur se réduit à la contribution incohérente, $\mathrm{d}^2\Sigma_\mathrm{coh} \approx \mathrm{d}^2\sigma_\mathrm{inc}$, et le nombre moyen de quantons détectés dans l'angle solide d^2r est alors donné par

$$\mathrm{d}^2\overline{N}_\mathrm{d} = N_\mathrm{c}\frac{N_\mathrm{p}}{S}\,\mathrm{d}^2\sigma_\mathrm{inc} , \tag{8.4.23}$$

proportionnel, en particulier et comme anticipé dans (8.2.65), au nombre de diffuseurs et à la section efficace différentielle d'*un* diffuseur.

Par contre, l'effet de compensation des contributions $\cos\big(\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)\big)$ ne se produit plus si, pour une valeur donnée de l'angle de diffusion θ, il se trouve que la même valeur (modulo 2π) de $|\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)|$ est associée à plusieurs couples. Il en va ainsi lorsque les centres diffuseurs sont disposés régulièrement, autrement dit lorsque la cible est un cristal. Pour cette direction de diffusion particulière, ces interférences constructives émergent alors du terme $\sum_{i<j}\cos\big(\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)\big)$ et se manifestent par un pic de *diffusion de Bragg* dans la section efficace (8.4.19), qui vient moduler la section efficace incohérente d'un diffuseur solitaire. Le cas de la diffusion purement incohérente correspond, quant à lui, à des centres diffuseurs disposés de manière désordonnée (lorsque la cible est une poudre, ou un ensemble amorphe obtenu par évaporation puis dépôr sur un support). Mais ce n'est pas encore tout-à-fait la situation qui concerne les physiciens nucléaires puisque leur ensemble de diffuseurs, la cible, a généralement des dimensions transverses beaucoup plus grandes que l'extension transverse des paquets d'ondes incidents, en tout état de cause inférieure au diamètre du faisceau fourni par l'accélérateur des projectiles.

c) Énergies intermédiaires

Lorsque la longueur d'onde $\lambda = 1/p$ associée au projectile est de l'ordre de la distance d entre centres diffuseurs voisins, les deux termes entre crochets dans (8.4.19) contribuent à la section efficace différentielle $\mathrm{d}^2\Sigma_{\mathrm{coh}}$. La distribution angulaire dépend alors des distances $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ et fournit donc une information sur les positions $\mathbf{r}_i$ des centres diffuseurs. Cette situation est celle qui intéresse plus particulièrement les physiciens de la matière condensée ou les biologistes. Par contre l'information obtenue sur les caractéristiques d'un diffuseur est considérablement réduite, puisque l'on est dans le cas $\lambda \gg a$, pour lequel la distribution angulaire $\mathrm{d}^2\sigma_{\mathrm{inc}}/\mathrm{d}^2r$ est isotrope.

D Diffusion de petits paquets d'ondes par un grand ensemble

Nous nous sommes contentés jusqu'à présent d'utiliser les résultats obtenus pour la diffusion d'un paquet d'ondes par un potentiel de portée finie bien inférieure à la taille du paquet d'ondes incident. C'est cette condition qui nous était nécessaire, dans (8.2.61), pour pouvoir étendre à toutes les valeurs du paramètre d'impact b l'intégrale qui était bornée aux valeurs permettant au paquet d'ondes d'interagir avec le potentiel. Ces résultats n'étaient donc directement transposables au cas d'une cible constituée par un ensemble de diffuseurs (chacun de portée a) que dans la mesure où la dimension D de cette cible était bien inférieure à la taille du paquet d'ondes incident, figure **8.21**.

Il n'en va pas a priori aussi simplement lorsque l'ensemble de centres diffuseurs excède la taille du paquet d'ondes incident. La figure **8.22** schématise (hors échelle bien entendu) cette situation et indique quelques ordres de grandeur typiques d'une expérience de physique nucléaire. Reste à comprendre pourquoi les physiciens nucléaires, pour ne citer que ceux-là, observent encore des taux de comptage proportionnels au nombre de centres diffuseurs par unité d'aire de la cible, $n_{\mathrm{c}} = N_{\mathrm{c}}/S$.

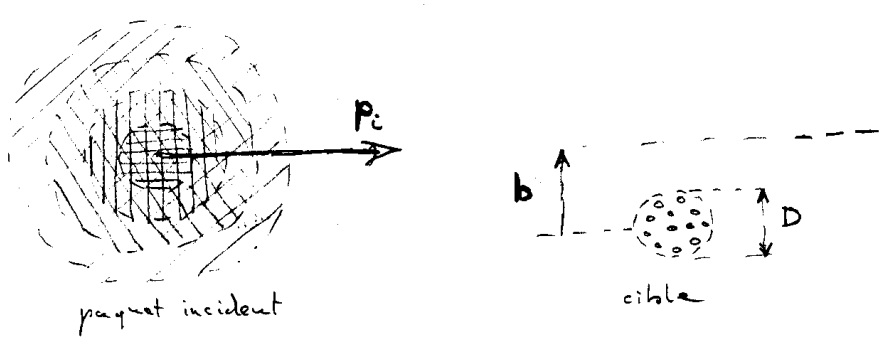


FIG. 8.21 – **Diffusion d'un gros paquet par une petite cible**
Le résultat (8.2.62) n'est transposable au cas d'un ensemble de diffuseurs (la cible) que si la portée du potentiel résultant (de l'ordre de la dimension D de la cible) est très inférieure à l'extension transverse du paquet d'ondes incident.

Revenons à l'expression (8.4.13) de l'amplitude de diffusion d'un état *stationnaire* de quantité de mouvement $\mathbf{p}$, et donc d'extension infinie, par un ensemble de diffuseurs, où $f_{\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}})$ est l'amplitude de diffusion par *un* noyau, supposé assez lourd pour rester inébranlable et pris comme origine des positions, et où la somme est étendue à *tous* les noyaux de la cible. Une superposition de tels états, ou paquet d'ondes, du type (8.2.33), autour de la valeur moyenne $\mathbf{p}_i$, a le comportement asymptotique (8.2.34) avec, toujours, (8.2.40), et maintenant :

$$\begin{aligned}\Psi_{\rm dif}(\mathbf{r};t) &= \int \mathrm{d}^3p\, c(\mathbf{p})\, \mathcal{F}_{\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}})\, \frac{e^{ipr-i\frac{p^2}{2m}t}}{r} \\ &= \sum_{n=1}^{N_{\rm c}} \int \mathrm{d}^3p\, |c(\mathbf{p})|\, |f_{\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}})|\, \frac{e^{i\left[pr-\frac{p^2}{2m}t+\delta_c(\mathbf{p})+\delta(\mathbf{p},\hat{\mathbf{r}})-\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n\right]}}{r}\,, \end{aligned} \qquad (8.4.24)$$

où $\delta_c(\mathbf{p})$ est l'argument de l'amplitude de superposition $c(\mathbf{p})$, $\delta(\mathbf{p},\hat{\mathbf{r}})$ l'argument de l'amplitude $f_{\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}})$ de diffusion par *un* noyau, et $\mathbf{q} = p\,\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{p}$. Compte tenu de la forme choisie pour l'amplitude de superposition, seules contribuent à cette intégrale les valeurs de $\mathbf{p}$ proches de $\mathbf{p}_{\rm i}$.

On développe donc, comme dans la section 2B, l'exposant en puissances de $\mathbf{p} - \mathbf{p}_{\rm i}$. La nouveauté réside ici dans le terme :

$$\begin{aligned}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n &= p\,\hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{r}_n - \mathbf{p}\cdot\mathbf{r}_n \\ &= \big|\mathbf{p}_{\rm i} + (\mathbf{p}-\mathbf{p}_{\rm i})\big|\,\hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{r}_n - \big[\mathbf{p}_{\rm i} + (\mathbf{p}-\mathbf{p}_{\rm i})\big]\cdot\mathbf{r}_n \\ &\approx \left[p_{\rm i} + \frac{\mathbf{p}_{\rm i}}{p_{\rm i}}\cdot(\mathbf{p}-\mathbf{p}_{\rm i})\right]\,\hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{r}_n - \big[\mathbf{p}_{\rm i} + (\mathbf{p}-\mathbf{p}_{\rm i})\big]\cdot\mathbf{r}_n \\ &= (p_{\rm i}\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{p}_{\rm i})\cdot\mathbf{r}_n + \big[(\hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{r}_n)\hat{\mathbf{p}}_{\rm i} - \mathbf{r}_n\big]\cdot(\mathbf{p}-\mathbf{p}_{\rm i}) \\ &= \mathbf{q}_{\rm i}\cdot\mathbf{r}_n + \big[(\hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{r}_n)\hat{\mathbf{p}}_{\rm i} - \mathbf{r}_n\big]\cdot(\mathbf{p}-\mathbf{p}_{\rm i})\,, \end{aligned} \qquad (8.4.25)$$

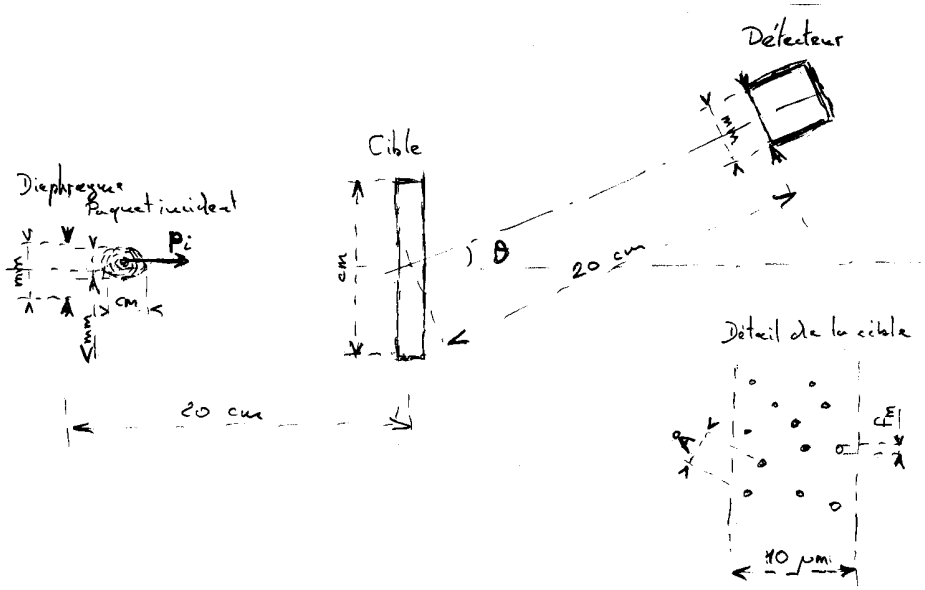


FIG. 8.22 – **Une expérience de diffusion en physique nucléaire**
L'extension transverse du paquet d'ondes incident, de quantité de mouvement moyenne p_i, est limitée par le diamètre du faisceau préparé, de l'ordre du millimètre. Son extension longitudinale est certainement inférieure à la longueur de la bouffée de projectiles, quelques centimètres, lorsqu'il s'agit d'un faisceau pulsé.
Les dispersions des composantes de la quantité de mouvement du paquet d'ondes ne sont pas plus connues. Les inégalités de Heisenberg ne fournissent que des bornes inférieures ridiculement faibles. En tout état de cause, la dispersion quantique de la composante longitudinale de la quantité de mouvement ne peut être supérieure à la dispersion statistique des valeurs moyennes des quantités de mouvement des paquets d'ondes fournis par le faisceau (dispersions relatives $\Delta p_\mathrm{i}/p_\mathrm{i}$ de 10^{-4} à 10^{-2} selon le mode de préparation du faisceau).
Le projectile est un noyau. Même léger, il n'est sensible qu'aux noyaux des atomes de la cible et non à leurs électrons. (La diffusion d'un cochonnet incident sur un ensemble de boules de pétanque est indifférente aux poussières qui entourent celles-ci.)
Les distances d entre noyaux voisins sont de l'ordre des distances interatomiques, soit l'Ångström dans une cible solide ou liquide. La portée a du potentiel d'interaction entre noyau projectile et noyau de la cible est de quelques fermis (10^{-5} Å). La longueur d'onde associée à un proton incident de 10 MeV, par exemple, vaut $\lambda = 1/p_\mathrm{i} = 1/\sqrt{2mE} = \hbar c/\sqrt{2mc^2E} \approx 200/\sqrt{2\times940\times10} = 1{,}5\,\mathrm{fm} \lesssim a$. Les résultats de cette expérience pour diverses orientations θ du détecteur, à savoir la distribution angulaire du nombre moyen de protons détectés, sont donc bien susceptibles d'être sensibles aux détails de structure du potentiel individuel d'interaction proton–noyau.
Les expérimentateurs mesurent l'épaiseur de leur cible en masse par unité d'aire. Par exemple, une cible de $100\,\mu\mathrm{g\,cm^{-2}}$ de carbone (masse volumique $\rho \approx 2\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$) a plus prosaïquement, une épaisseur $e = 100\times10^{-6}/2 = 5\times10^{-5}\,\mathrm{cm} = 5000\,\text{Å}$, soit environ 5000 couches d'atomes.

où l'on a évidemment posé $\mathbf{q}_\mathrm{i} = p_\mathrm{i}\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{p}_\mathrm{i}$. On obtient ainsi :

$$\begin{aligned}\Psi_\mathrm{dif}(\mathbf{r};t) &\approx e^{i\left[p_\mathrm{i} r - \frac{p_\mathrm{i}^2}{2m}t + \delta_c(\mathbf{p}_\mathrm{i})\right]}\,\frac{f_{\mathbf{p}_\mathrm{i}}(\hat{\mathbf{r}})}{r} \\ &\quad\times \sum_{n=1}^{N_\mathrm{c}} e^{-i\mathbf{q}_\mathrm{i}\cdot\mathbf{r}_n} \int \mathrm{d}^3p\,|c(\mathbf{p})|\, e^{i\left[\hat{\mathbf{p}}_\mathrm{i} r - \frac{\mathbf{p}_\mathrm{i}}{m}t + \boldsymbol{\nabla}\delta_c\big|_{\mathbf{p}_\mathrm{i}} + \boldsymbol{\nabla}\delta\big|_{\mathbf{p}_\mathrm{i}} - (\hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{r}_n)\hat{\mathbf{p}}_\mathrm{i} + \mathbf{r}_n\right]\cdot(\mathbf{p}-\mathbf{p}_\mathrm{i})} \\ &\quad\approx e^{i\theta_\mathrm{dif}(\mathbf{r},t)}\,\frac{f_{\mathbf{p}_\mathrm{i}}(\hat{\mathbf{r}})}{r}\sum_{n=1}^{N_\mathrm{c}} e^{-i\mathbf{q}_\mathrm{i}\cdot\mathbf{r}_n}\,F\Big[\Big(r - \frac{p_\mathrm{i}}{m}(t-\tau_n)\Big)\hat{\mathbf{p}}_\mathrm{i} - \mathbf{b}_n\Big]\,. \quad (8.4.26)\end{aligned}$$

Dans cette expression réapparaît la fonction F, définie en (8.2.41), pour les paramètres correspondants à chaque centre diffuseur :

$$\tau_n(\hat{\mathbf{r}};\mathbf{p}_\mathrm{i}) \coloneqq t_0 - \frac{m}{p_\mathrm{i}^2}\,\mathbf{q}_\mathrm{i}(\hat{\mathbf{r}};\mathbf{p}_\mathrm{i})\cdot\mathbf{r}_n\,, \quad (8.4.27)$$

$$\mathbf{b}_n(\hat{\mathbf{r}};\mathbf{p}_\mathrm{i}) \coloneqq \mathbf{b} - \left[\mathbf{r}_n - (\hat{\mathbf{p}}_\mathrm{i}\cdot\mathbf{r}_n)\,\hat{\mathbf{p}}_\mathrm{i}\right], \quad (8.4.28)$$

en termes des paramètres correspondants t_0 et $\mathbf{b}$, équations (8.2.45) et (8.2.46), associés aux origines choisies pour les temps et les positions respectivement.

Hors de la direction avant, la densité de probabilité en position, après interaction, est alors donnée par :

$$\begin{aligned}\left|\Psi_\mathrm{dif}(\mathbf{r};t)\right|^2 &\approx \frac{|f_{\mathbf{p}_\mathrm{i}}(\hat{\mathbf{r}})|^2}{r^2} \\ \times\sum_{n,n'} e^{i\mathbf{q}_\mathrm{i}\cdot(\mathbf{r}_n-\mathbf{r}_{n'})}\,\overline{F}\Big[\Big(r-\frac{p_\mathrm{i}}{m}(t-\tau_n)\Big)\hat{\mathbf{p}}_\mathrm{i} - \mathbf{b}_n\Big]\,F\Big[\Big(r-\frac{p_\mathrm{i}}{m}(t-\tau_{n'})\Big)\hat{\mathbf{p}}_\mathrm{i} - \mathbf{b}_{n'}\Big]\,.\end{aligned} \quad (8.4.29)$$

Le comportement du facteur exponentiel, $e^{i\mathbf{q}_\mathrm{i}\cdot(\mathbf{r}_n-\mathbf{r}_{n'})} = e^{ip_\mathrm{i}(\hat{\mathbf{r}}-\hat{\mathbf{p}}_\mathrm{i})\cdot(\mathbf{r}_n-\mathbf{r}_{n'})}$, en fonction de la direction de diffusion $\hat{\mathbf{r}}$, permet de simplifier cette expression. En effet, les physiciens nucléaires, pour distinguer des détails inférieurs au fermi (la taille typique des noyaux), doivent recourir à des projectiles dont la longueur d'onde associée est inférieure au fermi, autrement dit $p_\mathrm{i} \gtrsim 1\,\mathrm{fm}^{-1}$, tandis que la distance typique entre deux noyaux diffuseurs est supérieure à l'Ångström (dans le cas d'une cible solide, ou liquide), soit $10^5\,\mathrm{fm}$. L'exponentielle en question est donc égale à un si $n = n'$, ou de la forme $e^{i\,10^5 g(\hat{\mathbf{r}})}$ si $n \neq n'$. Dans ce dernier cas, sauf si $g(\hat{\mathbf{r}})$ est stationnaire (diffusion de Bragg dans un milieu ordonné), l'exponentielle est une fonction rapidement oscillante de la direction de diffusion $\hat{\mathbf{r}}$, et sa contribution a toute chance d'être moyennée à zéro lors de l'intégration sur les directions $\hat{\mathbf{r}}$ sous-tendues par le diaphragme d'entrée du détecteur. Ainsi, seuls les termes $n = n'$ contribuent à la probabilité de détection qui s'écrit, d'après (8.2.58) :

$$\mathrm{d}^2\mathcal{P}_\mathrm{d} = \mathrm{d}^2\omega_\mathrm{d}\,|f_{\mathbf{p}_\mathrm{i}}(\hat{\mathbf{r}})|^2\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}z\,\sum_n\left|F\Big[\Big(z-\frac{p_\mathrm{i}}{m}(t-\tau_n)\Big)\hat{\mathbf{z}} - \mathbf{b}_n\Big]\right|^2. \quad (8.4.30)$$

L'intégrale qui figure dans le second membre va s'avérer caractériser la répartition

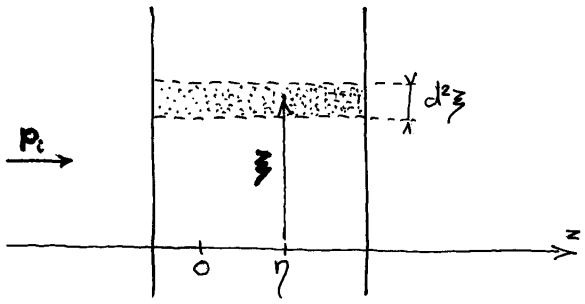


FIG. 8.23 – **Décomposition de la cible en tuyaux élémentaires**
Chaque noyau diffuseur est repéré par la position $\boldsymbol{\xi}$ du tuyau auquel il appartient, et par son abscisse η le long de ce tuyau.

des centres diffuseurs dans la cible. On a en effet :

$$\begin{aligned}\mathcal{J}_{\rm c} &:= \int_{-\infty}^{\infty} {\rm d}z \sum_n \left| F\Big[\Big(z - \frac{p_{\rm i}}{m}(t-\tau_n)\Big)\hat{\mathbf{z}} - \mathbf{b}_n\Big]\right|^2 \\ &= \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} {\rm d}z \left|F(z\hat{\mathbf{z}} - \mathbf{b}_n)\right|^2 . \end{aligned} \tag{8.4.31}$$

Pour achever l'évaluation de cette quantité, on décompose la cible en tuyaux parallèles à l'axe $\hat{\mathbf{z}}$ du faisceau, un tuyau étant repéré par sa distance $\boldsymbol{\xi}$ à l'axe $\hat{\mathbf{z}}$ et ayant une section ${\rm d}^2\xi$. Identifions alors chaque noyau non plus par un seul numéro, n, mais par le tuyau $(\boldsymbol{\xi}, {\rm d}^2\xi)$ dans lequel il se trouve, et par son abscisse η le long de ce tuyau (ou de l'axe $\hat{\mathbf{z}}$), voir la figure **8.23**. Il vient ainsi :

$$\mathcal{J}_{\rm c} = \sum_{\boldsymbol{\xi}} \sum_{\eta} \int_{-\infty}^{\infty} {\rm d}z \left|F(z\hat{\mathbf{z}} - \mathbf{b}_{\boldsymbol{\xi}})\right|^2 , \tag{8.4.32}$$

où la valeur de l'intégrale est, comme il se devait puisque l'intégration porte sur toutes les valeurs de z, indépendante de l'abscisse η du noyau et ne dépend que du paramètre d'impact du paquet d'ondes incident relativement à ce même noyau. Le nombre de valeurs de η n'étant autre que le nombre de noyaux contenus dans le tuyau, autrement dit $n_{\rm c}\,{\rm d}^2\xi$, où $n_{\rm c}$ est le nombre de centres diffuseurs par unité d'aire de la cible, on a :

$$\mathcal{J}_{\rm c} = \sum_{\boldsymbol{\xi}} n_{\rm c}\,{\rm d}^2\xi \int_{-\infty}^{\infty} {\rm d}z \left|F(z\hat{\mathbf{z}} - \mathbf{b}_{\boldsymbol{\xi}})\right|^2 . \tag{8.4.33}$$

Dans le cas le plus pratique d'une cible de densité uniforme, on obtient

$$\begin{aligned}\mathcal{J}_{\rm c} &= n_{\rm c} \sum_{\boldsymbol{\xi}} {\rm d}^2\xi \int_{-\infty}^{\infty} {\rm d}z \left|F(z\hat{\mathbf{z}} - \mathbf{b}_{\boldsymbol{\xi}})\right|^2 \\ &\approx n_{\rm c} \int_S {\rm d}^2\xi \int_{-\infty}^{\infty} {\rm d}z \left|F(z\hat{\mathbf{z}} - \mathbf{b}_{\boldsymbol{\xi}})\right|^2 , \end{aligned} \tag{8.4.34}$$

où S est la surface du diaphragme du faisceau, et finalement :

$$\mathcal{J}_{\rm c} = n_{\rm c} , \tag{8.4.35}$$

par le même raisonnement qui conduisait à (8.2.62). La probabilité de détection d'un quanton diffusé dans la direction $\hat{\mathbf{r}}$, dans l'angle solide $\mathrm{d}^2\omega_\mathrm{d}$, vaut donc :

$$\begin{aligned} \mathrm{d}^2\mathcal{P}_\mathrm{d} &= \mathrm{d}^2\omega_\mathrm{d}\,|f_{\mathbf{p}_\mathrm{i}}(\hat{\mathbf{r}})|^2 n_\mathrm{c} \\ &= n_\mathrm{c}\,\mathrm{d}^2\sigma_{\mathbf{p}_\mathrm{i}\to\hat{\mathbf{r}}}\,, \end{aligned} \tag{8.4.36}$$

où réapparaît la section efficace différentielle de diffusion par *un* centre diffuseur. Suite à l'envoi de N_p projectiles, l'expression du nombre moyen de quantons détectés est donc :

$$\begin{aligned} \mathrm{d}^2\overline{N}_\mathrm{d} &= N_\mathrm{p}\,\mathrm{d}^2\mathcal{P}_\mathrm{d} \\ &= N_\mathrm{p}\,n_\mathrm{c}\,\mathrm{d}^2\sigma_{\mathbf{p}_\mathrm{i}\to\hat{\mathbf{r}}}\,. \end{aligned} \tag{8.4.37}$$

Comme annoncé à la fin de la section 2C, on a bien trouvé que l'expression du nombre de quantons diffusés pertinente pour les physiciens nucléaires (paquets d'ondes incidents plus petits que l'ensemble des centres diffuseurs constituant la cible) est identique à l'expression (8.2.65) (diffusion incohérente de paquets d'ondes plus grands que la cible).

5 ~~Analyse en déphasages~~

~~Exercices~~

~~8.1~~ .....

Chapitre 9

~~Interactions électriques et magnétiques~~

I. ~~SYSTÈMES COULOMBIENS~~

II. ~~PROBLÈMES MAGNÉTIQUES~~

III. ~~THÉORIE SEMICLASSIQUE DU RAYONNEMENT~~

Chapitre 10

~~Quantons identiques~~

Chapitre 11

~~Mesure et décohérence~~