

UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES

Faculté des Sciences Appliquées

MECANIQUE QUANTIQUE  
Première partie : Notions de base

D. Baye  
2012

# Chapitre 1

## Particule dans un potentiel central

### 1.1 Introduction

#### 1.1.1 Equation de Schrödinger

Dans ce chapitre, nous allons revoir et approfondir un problème important de la mécanique quantique étudié au chapitre 6 de PQS. Considérons une particule de masse  $m$  plongée dans un puits de potentiel  $V(r)$  à *symétrie sphérique*. Ce type de potentiel est appelé un potentiel *central*. Il ne dépend que de la norme  $r = \|\mathbf{r}\|$  de la coordonnée  $\mathbf{r}$  qui caractérise la position de la particule.

Nous nous limitons ici à l'étude des solutions *stationnaires* du problème, fournies par l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$H\psi = E\psi, \quad (1.1)$$

où  $E$  et  $\psi$  sont respectivement l'énergie et la fonction d'onde de la particule. L'opérateur hamiltonien se décompose comme en mécanique classique en

$$H = T + V, \quad (1.2)$$

où  $V$  est ici un potentiel central. L'opérateur d'énergie cinétique  $T$  s'écrit aussi comme en mécanique classique sous la forme

$$T = \frac{p^2}{2m}, \quad (1.3)$$

où  $\mathbf{p}$  est l'impulsion de la particule. Cependant, en mécanique quantique, l'impulsion est un opérateur différentiel

$$\mathbf{p} = -i\hbar\nabla, \quad (1.4)$$

où  $\hbar$  est la constante de Planck<sup>1</sup>.

Les équations (1.1) à (1.4) permettent de réécrire l'équation de Schrödinger sous la forme

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (1.5)$$

---

1. En fait, c'est  $h = 2\pi\hbar$  qui est la constante introduite par Planck mais, comme nous n'utiliserons que  $\hbar$ , nous pouvons l'appeler constante de Planck sans risque d'ambiguïté.

Nous nous intéressons aux solutions de cette équation qui vérifient certaines conditions imposées par les postulats de la mécanique quantique. D'un point de vue mathématique, nous pouvons déjà remarquer que les fonctions d'onde  $\psi$  doivent être telles que  $\Delta\psi$  existe en tout point de l'espace.

### 1.1.2 Choix d'un système d'unités

Avant de tenter de résoudre l'équation de Schrödinger (1.5), nous allons simplifier son écriture en choisissant un système d'unités appropriées au problème étudié. Nous avons le droit de choisir quatre unités principales : trois unités indépendantes de type mécanique et une de type électrique. Rien ne nous oblige à choisir les unités principales traditionnelles, longueur, masse, temps et intensité de courant. Nous choisissons au contraire les unités en fonction du problème étudié.

La première unité que nous choisissons est la constante de Planck  $\hbar$ . Cette unité a les dimensions d'une "action" qui correspond au produit d'une énergie par un temps. Les moments cinétiques par exemple ont les mêmes dimensions qu'une action [éq. (1.13)]. Nous écrivons ce choix sous la forme

$$\hbar = 1. \tag{1.6}$$

L'équation (1.6) exprime que la grandeur physique  $\hbar$  prend la valeur 1 dans le système d'unités choisi. L'unité d'action est donc la valeur de  $\hbar$ , c'est-à-dire  $1.055 \times 10^{-34}$  J s dans un système d'unités plus familier.

Une deuxième unité fondamentale que nous définissons est l'unité de masse. On utilise souvent la masse  $m$  de la particule comme unité. Ici, à titre d'exemple, nous choisissons

$$2m = 1. \tag{1.7}$$

L'équation (1.7) exprime que l'unité de masse est le double de la masse de la particule. La masse de la particule est donc  $1/2$ , c'est-à-dire une demi unité de masse.

La dernière unité mécanique est souvent choisie en fonction du potentiel  $V$ . Comme nous ne souhaitons pas préciser ce potentiel, nous allons supposer qu'il s'agit d'une longueur  $a$  caractéristique de ce potentiel. Nous écrivons donc

$$a = 1. \tag{1.8}$$

Si le problème comporte des aspects électromagnétiques, nous pouvons définir une quatrième unité. On choisit souvent la charge  $e$  du proton (ou la valeur absolue de la charge de l'électron),

$$e = 1. \tag{1.9}$$

Remarquons que (1.6) et (1.9) sont des unités universelles. Elles correspondent à des constantes physiques fondamentales de la nature. Les unités (1.7) et (1.8) sont particulières au problème étudié. Il est possible de choisir un système d'unités ne comportant que des constantes physiques fondamentales.

Après le choix des quatre unités principales, toutes les autres unités sont fixées. Il est utile d'en déduire l'expression de quelques unités dérivées

énergie	:	$\hbar^2/2ma^2,$
temps	:	$2ma^2/\hbar,$
vitesse	:	$\hbar/2ma,$
impulsion	:	$\hbar/a.$

On vérifie facilement que ces diverses grandeurs ont bien les dimensions annoncées et qu'elles valent 1 dans le système d'unités choisi. Cette dernière propriété permet d'affirmer que nous avons bien les unités des différentes grandeurs mentionnées.

Dans le système d'unités (1.6) à (1.8), l'équation de Schrödinger (1.5) s'écrit

$$[-\Delta + V(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (1.10)$$

Bien entendu, la coordonnée  $\mathbf{r}$  est à présent exprimée en unités  $a$ .

## 1.2 Equation de Schrödinger en coordonnées sphériques

### 1.2.1 Opérateurs $\mathbf{r}$ , $\mathbf{p}$ et $\mathbf{L}$ en coordonnées sphériques

Remarquons d'abord que  $\mathbf{r}$  joue deux rôles différents dans l'équation de Schrödinger (1.10). Dans la fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r})$ ,  $\mathbf{r}$  est un vecteur traditionnel représentant une position possible de la particule. Dans le potentiel  $V(r)$  (ou  $V(\mathbf{r})$ ), c'est un opérateur multiplicatif. Nous reviendrons plus longuement sur ces deux aspects de  $\mathbf{r}$  et sur la relation qui existe entre eux au chapitre 2.

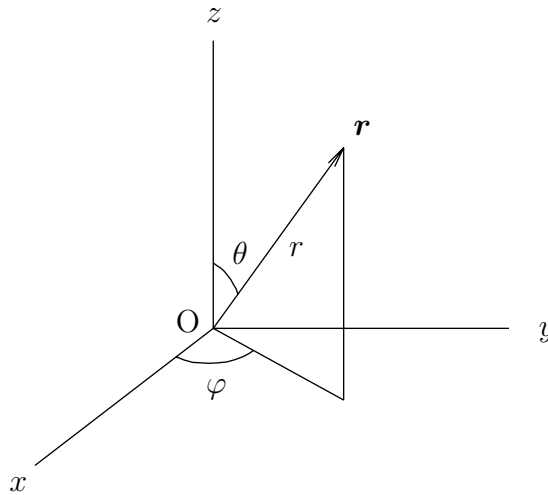


FIGURE 1.1 – Coordonnées sphériques.

Soient  $r_1, r_2, r_3$  les composantes cartésiennes de  $\mathbf{r}$  (que nous écrirons le plus souvent  $x, y, z$ ). Comme le potentiel possède la symétrie sphérique, le système de coordonnées cartésiennes ne permet pas de résoudre l'équation de Schrödinger par la méthode de séparation des variables. Nous allons donc utiliser un système de coordonnées en relation avec la symétrie du potentiel (voir la figure 1.1). Pour décrire le vecteur  $\mathbf{r}$ , nous

utilisons les coordonnées  $r, \theta, \varphi$ . La *coordonnée radiale*  $r$  est la norme de  $\mathbf{r}$ . La *colatitude*  $\theta$  est l'angle entre un axe de référence  $z$  et la direction de  $\mathbf{r}$  ( $0 \leq \theta \leq \pi$ ). L'*angle azimutal*  $\varphi$  est l'angle entre le plan contenant les axes  $x$  et  $z$  et le plan contenant  $\mathbf{r}$  et l'axe  $z$  ( $0 \leq \varphi < 2\pi$ ). Nous noterons souvent le couple  $(\theta, \varphi)$  de façon compacte avec la notation  $\Omega$ .

Dans un système d'unités où  $\hbar = 1$ , l'impulsion (1.11) s'écrit

$$\mathbf{p} = -i\nabla. \quad (1.11)$$

En coordonnées cartésiennes, les composantes  $p_1, p_2, p_3$  de  $\mathbf{p}$  sont  $p_x = -i\partial/\partial x$ ,  $p_y = -i\partial/\partial y$ , et  $p_z = -i\partial/\partial z$ . Avec les composantes de  $\mathbf{r}$ , ces composantes vérifient les relations de commutation canoniques

$$[r_j, p_k] = i\delta_{jk}, \quad (1.12)$$

où  $[A, B] = AB - BA$  est le commutateur de  $A$  et  $B$ . Lorsque leurs indices diffèrent, les composantes  $r_j$  et  $p_k$  commutent. Par contre,  $r_j$  et  $p_j$  ne commutent pas. Leur commutateur prend la valeur particulière  $i$ . Ce sont des opérateurs *conjugués canoniquement*.

Comme en mécanique classique, les opérateurs  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{p}$  permettent de définir l'opérateur de *moment cinétique orbital*

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}. \quad (1.13)$$

Les composantes de cet opérateur possèdent des propriétés de commutation remarquables sur lesquelles nous reviendrons au chapitre 6. Nous allons ici nous intéresser à la relation qui existe entre  $p^2$  et  $L^2$ .

## 1.2.2 Impulsion radiale

Considérons la grandeur classique appelée impulsion radiale,  $r_{\text{cl}}^{-1} \mathbf{r}_{\text{cl}} \cdot \mathbf{p}_{\text{cl}}$ . C'est la composante de l'impulsion classique  $\mathbf{p}_{\text{cl}}$  suivant la direction de la coordonnée classique  $\mathbf{r}_{\text{cl}}$ . Par la règle de correspondance (§3.3), on peut définir l'*opérateur d'impulsion radiale*

$$p_r = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r} \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} \frac{1}{r} \right). \quad (1.14)$$

qui correspond à l'expression classique symétrisée. Nous verrons au chapitre 2 que l'opérateur  $p_r$  est bien hermitique mais qu'il n'est pas une *observable* (§2.4.3). L'impulsion radiale n'est donc pas une grandeur mesurable (§3.2.4) !

En coordonnées sphériques, cet opérateur prend la forme plus simple (annexe 1A)

$$p_r = -i \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r. \quad (1.15)$$

Il est conjugué canoniquement à la coordonnée radiale  $r$ ,

$$[r, p_r] = i. \quad (1.16)$$

En effet, si  $f$  est une fonction dérivable quelconque, on a

$$[r, p_r]f = -i \frac{\partial}{\partial r}(rf) + i \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r^2 f) = if.$$

### 1.2.3 Laplacien en coordonnées sphériques

Les opérateurs  $p^2$ ,  $p_r^2$  et  $L^2$  sont reliés par la relation

$$p^2 = p_r^2 + \frac{1}{r^2}L^2 \quad (1.17)$$

(voir l'annexe 1A). En utilisant (1.11) et (1.15), on obtient

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{L^2}{r^2} \quad (1.18)$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{r^2}. \quad (1.19)$$

Pour  $\hbar = 1$ , l'opérateur  $L^2$  est sans dimension. Il ne dépend que de  $\theta$  et de  $\varphi$ . Les variables radiales et angulaires sont clairement séparées dans (1.18) et (1.19).

## 1.3 Séparation des variables angulaires

### 1.3.1 Harmoniques sphériques

Nous connaissons les fonctions propres continues et bornées de l'opérateur  $L^2$ . Ce sont les *harmoniques sphériques*  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  ou  $Y_l^m(\Omega)$ . Plus précisément, ce sont les fonctions propres communes à  $L^2$  et  $L_z$ . Avec  $\hbar = 1$ , on peut écrire

$$L^2 Y_l^m(\Omega) = l(l+1)Y_l^m(\Omega) \quad (1.20)$$

et

$$L_z Y_l^m(\Omega) = mY_l^m(\Omega). \quad (1.21)$$

Le nombre quantique *orbital*  $l$  est un entier positif ou nul. Le nombre quantique *magnétique*  $m$  est un entier vérifiant les conditions

$$-l \leq m \leq l. \quad (1.22)$$

Pour  $l$  donné, il y a donc  $2l+1$  valeurs de  $m$ .

Les fonctions  $Y_l^m$  correspondant à des indices  $l$  ou  $m$  différents sont orthogonales. Ces fonctions de carré sommable sur la sphère unité sont normées. On peut donc écrire les relations d'orthonormalité

$$\int d\Omega Y_l^{m*}(\Omega) Y_{l'}^{m'}(\Omega) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (1.23)$$

qui remplacent l'expression moins compacte

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (1.24)$$

La forme explicite des harmoniques sphériques est donnée par

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^{\frac{1}{2}(m+|m|)} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (1.25)$$

Les fonctions de Legendre associées sont définies par

$$P_l^m(u) = (1 - u^2)^{m/2} \frac{d^m}{du^m} P_l(u) \quad (m \geq 0) \quad (1.26)$$

et les polynômes de Legendre par

$$P_l(u) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{du^l} (u^2 - 1)^l \quad (l \geq 0). \quad (1.27)$$

Le deuxième facteur de (1.25) est un facteur de normalisation nécessaire pour que (1.23) soit vérifié. Le premier facteur est une phase. Son choix, qui est en principe arbitraire, est fait ici en conformité avec la théorie générale des moments cinétiques présentée au chapitre 6 (§6.2.5).

### 1.3.2 Relation de fermeture

Les harmoniques sphériques constituent une base orthonormée pour les fonctions de carré sommable sur la sphère unité. Une fonction arbitraire  $f(\Omega)$  peut être décomposée en série d'harmoniques sphériques,

$$f(\Omega) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm} Y_l^m(\Omega).$$

Les coefficients de Fourier du développement de  $f(\Omega)$  en harmoniques sphériques sont donnés par

$$c_{lm} = \int d\Omega' Y_l^{m*}(\Omega') f(\Omega').$$

On peut donc écrire

$$f(\Omega) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\Omega) \int d\Omega' Y_l^{m*}(\Omega') f(\Omega'). \quad (1.28)$$

Par ailleurs, on a aussi en utilisant la définition de la distribution de Dirac,

$$f(\Omega) = \int d\Omega' \delta(\Omega - \Omega') f(\Omega'). \quad (1.29)$$

En comparant (1.28) et (1.29), on déduit

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\Omega) Y_l^{m*}(\Omega') = \delta(\Omega - \Omega'). \quad (1.30)$$

Cette *relation de fermeture* exprime que toute fonction de carré sommable peut être développée en fonction des  $Y_l^m$  et donc que les  $Y_l^m$  constituent bien une base.

L'équation (1.29) peut être écrite plus explicitement sous la forme

$$f(\theta, \varphi) = \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^\pi d\theta' \delta(\theta - \theta') \delta(\varphi - \varphi') f(\theta', \varphi'). \quad (1.31)$$

En employant les coordonnées  $\theta, \varphi$  dans (1.28), on obtient une forme moins compacte mais plus explicite pour la relation de fermeture

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\theta, \varphi) Y_l^{m*}(\theta', \varphi') = \frac{1}{\sin \theta'} \delta(\theta - \theta') \delta(\varphi - \varphi'). \quad (1.32)$$

Nous pouvons remplacer  $\sin \theta'$  par  $\sin \theta$  dans le membre de droite, à cause de la fonction de Dirac  $\delta(\theta - \theta')$ . On obtient donc l'expression explicite

$$\delta(\Omega - \Omega') = \frac{1}{\sin \theta} \delta(\theta - \theta') \delta(\varphi - \varphi'). \quad (1.33)$$

### 1.3.3 Equation radiale

Nous profitons de notre connaissance des fonctions propres de  $L^2$  pour factoriser la fonction d'onde,

$$\psi(\mathbf{r}) = R_l(r) Y_l^m(\Omega) \quad (1.34)$$

La nouvelle fonction inconnue  $R_l$  vérifie une équation différentielle qui s'obtient à partir de (1.10), (1.18) et (1.20),

$$\left( -\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right) R_l(r) = E R_l(r). \quad (1.35)$$

On observe que cette *équation radiale* ne dépend pas du nombre quantique magnétique  $m$  et donc que la *fonction d'onde radiale*  $R_l$  ne dépend que de  $l$ .

En posant

$$u_l(r) = r R_l(r), \quad (1.36)$$

on écrit aussi l'équation radiale sous la forme

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right) u_l(r) = E u_l(r). \quad (1.37)$$

Cette dernière équation a exactement la même forme qu'une équation de Schrödinger à une dimension si on introduit le *potentiel effectif*

$$V_{\text{eff}}^l(r) = \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r). \quad (1.38)$$

Ce potentiel contient le *terme centrifuge*  $l(l+1)/r^2$  de l'énergie cinétique. Remarquons cependant que le domaine de (1.37) est  $[0, \infty[$  et non  $] -\infty, +\infty[$  comme dans le cas à une dimension. Nous avons vu au §1.1.1 que  $\psi$  est partout dérivable. Donc  $R_l(r)$  est partout bornée et  $u_l(r)$  vérifie la condition

$$u_l(0) = 0, \quad (1.39)$$

qui n'apparaît pas dans les problèmes à une dimension.

Les solutions des différentes équations radiales sont souvent appelées des *ondes partielles*. On parle ainsi respectivement d'ondes  $s, p, d, f, g, h, i, \dots$  pour  $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$



## 1.4 Propriétés des solutions physiques de l'équation radiale

### 1.4.1 Hypothèses sur le potentiel

Les solutions acceptables physiquement de l'équation de Schrödinger stationnaire doivent satisfaire certaines conditions imposées par les postulats de la mécanique quantique (§3.1). Elles doivent être *de carré sommable* pour permettre une interprétation en termes de densité de probabilité (postulat IV). Elles doivent donc appartenir à  $L^2(\mathbb{R}^3)$ . De plus, elles doivent être dérivables deux fois (postulat VI) et appartenir aussi à  $C^2(\mathbb{R}^3)$ . En fait nous verrons au §1.5.5 que ces fonctions ne constituent pas toujours une base et qu'il existe des raisons de s'intéresser aussi à des solutions qui n'appartiennent pas à  $L^2(\mathbb{R}^3)$  mais qui sont seulement bornées.

Comme les harmoniques sphériques apparaissant dans (1.34) sont de carré sommable et infiniment dérivables, nous imposons aux fonctions d'onde radiales  $R_l$  physiques d'appartenir à  $L^2([0, \infty[)$  et à  $C^2([0, \infty[)$ . Nous examinons aussi l'existence de solutions bornées, telles que

$$|R_l(r)| < \infty \quad (1.40)$$

pour toute valeur de  $r$ .

Comme nous nous intéressons à un problème physique, nous pouvons donc restreindre la classe des potentiels  $V(r)$  considérés par des hypothèses physiques raisonnables. Nous supposons que les seules singularités éventuelles de l'équation radiale (1.35) ou (1.37) sont situées à l'origine ou à l'infini, c'est-à-dire

$$|V(r)| < \infty \quad (1.41)$$

pour tout  $r$  fini strictement positif. Comme il existe une limite à la précision avec laquelle on peut déterminer un potentiel, on peut considérer que les potentiels que l'on rencontre dans la nature sont continus. Il arrive néanmoins que l'on utilise des potentiels possédant un nombre fini de discontinuités d'amplitude finie. Il nous reste à préciser les hypothèses sur  $V$  à l'origine et à l'infini.

Pour  $r \rightarrow 0$ , nous supposons que  $V(r)$  est fini ou ne tend pas vers l'infini aussi vite que  $1/r^2$ ,

$$r^2 V(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0. \quad (1.42)$$

De ce fait, la singularité à l'origine dans l'équation radiale dépend uniquement de  $l(l+1)/r^2$ .

Pour  $r \rightarrow \infty$ , nous supposons qu'il existe une valeur  $r_0$  au delà de laquelle  $V(r)$  est *monotone*. Par conséquent, à l'infini,  $V$  tend vers une constante ou vers l'infini. Le cas où  $V$  tend vers  $-\infty$  ne présente pas d'intérêt physique. Un potentiel est *confinant* si

$$V(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} +\infty. \quad (1.43)$$

et *non confinant* si

$$V(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0. \quad (1.44)$$

Le cas où  $V(r)$  tend vers une constante finie non nulle se ramène au cas précédent en choisissant cette constante comme nouveau zéro des énergies.

## 1.4.2 Singularité à l'origine

A l'origine, le potentiel effectif défini en (1.38) n'est pas borné,

$$V_{\text{eff}}^l(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} \frac{l(l+1)}{r^2} + O\left(\frac{1}{r}\right). \quad (1.45)$$

L'origine est donc un point singulier régulier. Si  $l = 0$  et si  $V(0)$  existe, c'est même un point ordinaire qui se traite de la même façon. Nous pouvons donc rechercher une solution sous forme d'une série de Frobenius dont le terme de degré le plus bas est  $r^s$ . La valeur de  $s$  est fixée en remplaçant  $u_l$  par

$$u_l(r) = r^s + O(r^{s+1})$$

dans l'équation (1.37). Le coefficient du terme de degré le plus bas (en  $r^{s-2}$ ) de la série obtenue fournit l'équation indicelle

$$-s(s-1) + l(l+1) = -(s+l)(s-l-1) = 0. \quad (1.46)$$

L'équation (1.37) conduit donc à deux comportements possibles à l'origine

$$u_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} \begin{cases} r^{l+1}, \\ r^{-l}. \end{cases}$$

La deuxième solution ne satisfait pas (1.39) et doit être rejetée<sup>2</sup>. Le comportement acceptable physiquement est donc

$$u_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} r^{l+1}. \quad (1.47)$$

De façon équivalente, le comportement de  $R_l$  est donné par

$$R_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} r^l. \quad (1.48)$$

## 1.4.3 Singularité à l'infini

Considérons d'abord le cas le plus fréquent d'un potentiel non confinant. Dans ce cas, le potentiel devient négligeable quand  $r \rightarrow \infty$  et l'équation (1.37) se réduit à l'équation asymptotique

$$-\frac{d^2 u_l^{\text{as}}}{dr^2} = E u_l^{\text{as}}. \quad (1.49)$$

Si  $E < 0$ , la solution générale de (1.49) est

$$u_l^{\text{as}} = A e^{-\sqrt{-E}r} + B e^{\sqrt{-E}r}.$$

---

2. Dans le cas  $l = 0$ , la condition que la fonction radiale soit de carré sommable,

$$\int_0^a [u_l(r)]^2 dr = \int_0^a [R_l(r)]^2 r^2 dr < \infty \quad (a > 0),$$

est satisfaite par la première solution mais aussi par la deuxième. Exiger que  $u_l$  ou  $R_l$  soit de carré sommable ne suffit pas pour rejeter la deuxième solution pour les états  $s$ .

Ce résultat est obtenu à l'approximation WKB dans PQS. Strictement,  $u_l$  ne devient égal à  $u_l^{\text{as}}$  que pour un potentiel à support borné (qui s'annule au-delà d'une certaine distance). La forme asymptotique de  $u_l$  est très proche de  $u_l^{\text{as}}$  quand le potentiel est à courte portée (décroît exponentiellement). Pour les potentiels qui décroissent plus lentement, le raisonnement qui suit n'est pas rigoureux mais les informations qu'il fournit sont correctes d'un point de vue qualitatif.

Comme le deuxième terme de  $u_\infty$  n'est pas de carré sommable, les solutions physiques correspondent à  $B = 0$ . Les fonctions radiales des états *liés* du système (états d'énergie négative) décroissent asymptotiquement comme une exponentielle,

$$u_l(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{-\kappa r} \quad (1.50)$$

avec

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}. \quad (1.51)$$

Remarquons que (1.50) ne nous donne en général pas la forme précise du comportement à l'infini puisque l'exponentielle peut encore être multipliée ou divisée par une certaine puissance de  $r$ . La fonction d'onde décroît exponentiellement à l'infini. La densité radiale de probabilité de présence  $r^2 |R_l|^2 = |u_l|^2$  est donc très faible à grande distance, ce qui justifie physiquement l'appellation "état lié" puisque la particule ne peut pas trop s'éloigner de l'origine.

Si  $E > 0$ , la solution générale est

$$u_l^{\text{as}} = C \sin \sqrt{E} r + D \cos \sqrt{E} r.$$

Il n'existe aucune valeur non nulle de  $C$  et  $D$  pour laquelle

$$\int_a^\infty [R_l(r)]^2 r^2 dr = \int_a^\infty [u_l(r)]^2 dr < \infty \quad (a > 0).$$

Par conséquent, il n'existe pas de solution stationnaire d'énergie positive de l'équation de Schrödinger. Les états non liés de cette équation doivent dépendre du temps. Ce sont des combinaisons linéaires de carré sommable de solutions d'énergie positive qui sont solutions de l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Ces solutions sont appelées *paquets d'onde*.

Dans le cas d'un potentiel confinant, l'équation asymptotique s'écrit

$$-\frac{d^2 u_l^{\text{as}}}{dr^2} = -V(r) u_l^{\text{as}}. \quad (1.52)$$

Cette équation ne possède pas de solution exacte simple mais nous allons voir qu'il existe une solution approchée<sup>3</sup> valable lorsque  $r$  est suffisamment grand. On peut

---

3. La condition

$$0 < \frac{dV}{dr} \ll 2V^{3/2}$$

quand  $r$  tend vers l'infini peut aussi s'écrire

$$0 < \frac{d}{dr}(-V^{-1/2}) \ll 1$$

et est automatiquement satisfaite car  $r$  et  $V$  tendent vers  $+\infty$ .

vérifier que

$$u_l^{\text{as}} \approx A e^{-\int_0^r \sqrt{V(r')} dr'} + B e^{\int_0^r \sqrt{V(r')} dr'}$$

est approximativement solution. Comme le deuxième terme de  $u_l^{\text{as}}$  n'est pas de carré sommable, les solutions physiques correspondent à  $B = 0$ . La forme asymptotique des états d'un potentiel confinant est donc

$$u_l(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{-\int_0^r \sqrt{2mV(r')/\hbar^2} dr'}. \quad (1.53)$$

Remarquons que la borne inférieure de cette intégrale peut être choisie arbitrairement mais que 0 est toujours acceptable grâce à la condition (1.42). Comme la fonction d'onde décroît toujours exponentiellement à l'infini, la densité de probabilité de présence y est faible et tous les états sont liés.

## 1.5 Propriétés d'un potentiel quelconque

### 1.5.1 Propriétés générales des fonctions d'onde radiales

D'autres propriétés fondamentales peuvent être déduites de l'étude du comportement des solutions de l'équation (1.37) écrite sous la forme

$$\frac{u_l''}{u_l} = \frac{2m}{\hbar^2} [V_{\text{eff}}^l(r) - E]. \quad (1.54)$$

La courbure de la fonction radiale en un point est ainsi proportionnelle à la valeur de la fonction  $V_{\text{eff}}^l(r) - E$  en ce point. Nous allons utiliser cette relation pour discuter qualitativement la forme de  $u_l(r)$ .

Nous choisissons le signe de  $u_l(r)$  de façon à ce que cette fonction soit positive pour  $r$  petit. Ce choix est toujours possible puisque le signe d'une fonction d'onde est arbitraire. Supposons d'abord que

$$E < \min_r V_{\text{eff}}^l(r), \quad (1.55)$$

ce qui n'est possible que si  $V_{\text{eff}}^l$  est borné inférieurement. Dans ce cas,  $u_l''$  a le même signe que  $u_l$ . La courbure de  $u_l$  est positive et cette fonction croît indéfiniment comme on le voit sur la partie (a) de la figure 1.2. Il ne peut donc y avoir d'état lié sous le minimum du potentiel effectif. Un tel état correspondrait d'ailleurs à une énergie cinétique négative, ce qui est impossible comme nous venons de le vérifier.

Considérons ensuite une énergie supérieure au minimum du potentiel, pour lequel nous supposons pour fixer les idées une forme simple comme celle présentée sur la figure 1.2. Appelons  $r_1(E)$  et  $r_2(E)$  les points de rebroussement, où  $V_{\text{eff}}^l(r) - E$  s'annule pour le potentiel choisi. Ces points dépendent non seulement de l'énergie  $E$  mais aussi de la valeur de  $l$ . Le signe du membre de droite de (1.54) est donc positif pour  $r < r_1(E)$  et pour  $r > r_2(E)$ . Il est négatif pour  $r_1(E) < r < r_2(E)$ . Au point  $r = r_1(E)$ , la courbure de la fonction croissante  $u_l(r)$  change et cette fonction peut éventuellement passer par un maximum, comme dans le cas (b) présenté sur la figure, et puis décroître. La courbure de  $u_l(r)$  s'inverse à nouveau au point  $r = r_2(E)$ . Si la fonction  $u_l(r)$  ne change

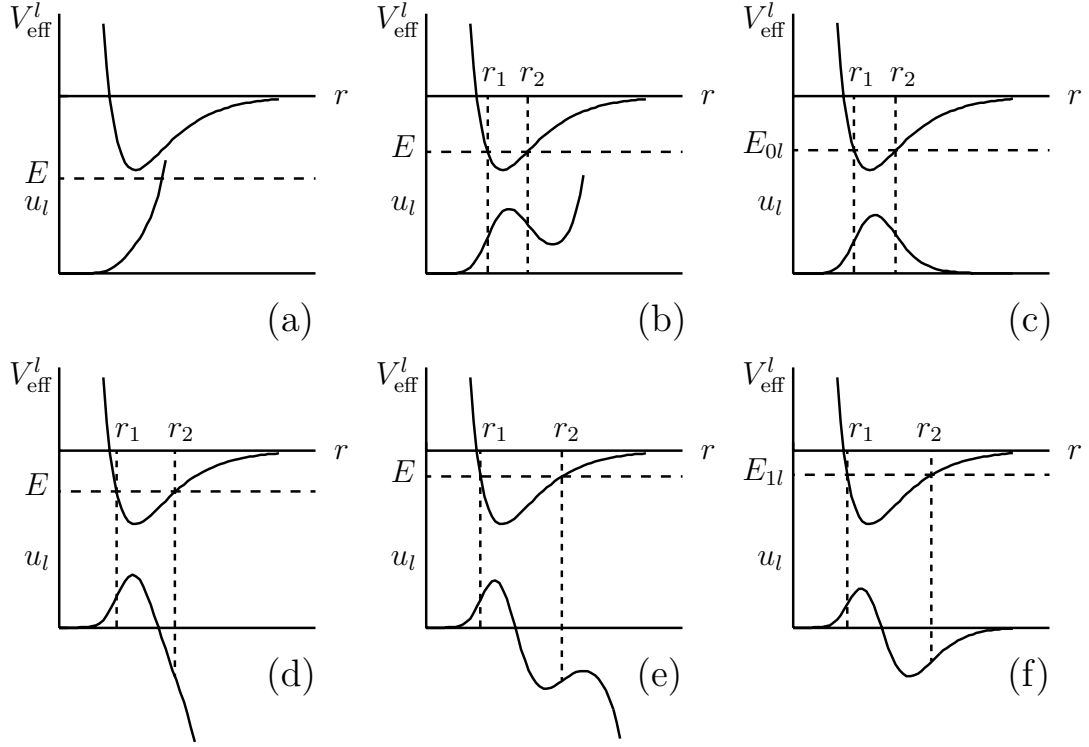


FIGURE 1.2 – Equation radiale pour un potentiel  $V(r)$  : résolution à des énergies  $E$  croissantes. Des solutions  $u_l$  acceptables physiquement apparaissent dans les cas (c) et (f).

pas de signe au delà de  $r_2$ , elle finit par tendre vers  $+\infty$ . Si l'énergie est assez élevée,  $u_l$  peut changer de signe, le signe de sa courbure change une troisième fois au point où  $u_l$  s'annule et  $u_l$  tend vers  $-\infty$  [cas (d)]. Cependant, entre ces deux situations, pour une valeur bien précise  $E_{0l}$  de l'énergie,  $u_l$  tend asymptotiquement vers zéro selon la forme (1.50) [cas (c)]. Cette énergie est une valeur propre et correspond à une fonction propre qui ne s'annule pas entre 0 et l'infini.

Si nous continuons à augmenter l'énergie, les points  $r_1$  et  $r_2$  s'écartent et il devient possible que la fonction d'onde change de signe entre  $r_1$  et  $r_2$ . Quand  $u_l$  change de signe,  $u_l''$  change aussi de signe et la courbure s'inverse. Elle s'inverse à nouveau en  $r_2$  [cas (d)]. La fonction  $u_l$  tend vers  $-\infty$ . Lorsque l'énergie continue à augmenter, un minimum apparaît entre  $r_1$  et  $r_2$  mais, après le changement de courbure en  $r_2$ , la fonction finit par tendre vers  $-\infty$  [cas (e)]. A une certaine énergie  $E_{1l}$ , la fonction  $u_l$  tend asymptotiquement vers zéro par valeurs négatives [cas (f)] : elle "s'annule à l'infini". Cette énergie  $E_{1l}$ , la deuxième valeur propre, correspond à l'énergie du premier état excité pour la valeur de  $l$  considérée. La fonction  $u_l$  s'annule une fois entre les points  $r_1(E_{1l})$  et  $r_2(E_{1l})$ . Puis, à une énergie un peu plus grande que  $E_{1l}$ , elle s'annule une deuxième fois à distance finie et tend à nouveau vers  $+\infty$ .

Lorsque l'énergie continue à augmenter, d'autres valeurs propres peuvent apparaître avec des zéros supplémentaires, et donc des changements de signe, entre les points  $r_1$  et

$r_2$ . Chaque nouvelle valeur propre correspond à une fonction propre  $u_l$  qui s'annule une fois de plus. L'apparition de solutions qui tendent asymptotiquement vers zéro peut cesser après un nombre fini de valeurs propres ou continuer indéfiniment. Comme tous les zéros de  $u_l$  doivent être situés entre  $r_1(E)$  et  $r_2(E)$  et que la courbure de la fonction  $u_l$  est limitée par l'équation (1.54), le nombre de zéros ne peut augmenter indéfiniment que si  $r_2(E)$  tend vers l'infini (toujours dans le cas d'un potentiel continu monotone au delà d'une certaine distance). Cette situation est possible soit avec un potentiel confinant, soit avec un potentiel non confinant qui tend suffisamment lentement vers zéro par valeurs négatives. C'est le cas par exemple du potentiel coulombien attractif présenté à l'annexe 1C.

Nous venons de voir que des valeurs propres croissantes successives possèdent des fonctions d'onde avec un nombre croissant de zéros. Cette propriété est universelle et ne dépend pas des détails de la forme du potentiel s'il vérifie les hypothèses décrites précédemment. Le nombre de zéros ou *noeuds* d'une fonction propre est donc une caractéristique fondamentale de cette fonction. On lui associe un nombre quantique  $n_r$  appelé *nombre de noeuds radiaux*. On écrit donc les fonctions radiales sous la forme  $u_{n_r,l}$  ou  $R_{n_r,l}$ . Les fonctions propres (1.34) correspondantes sont données par

$$\psi_{n_r l m}(\mathbf{r}) = R_{n_r l}(r) Y_l^m(\Omega) = r^{-1} u_{n_r l}(r) Y_l^m(\Omega). \quad (1.56)$$

Elles dépendent des trois nombres quantiques  $n_r$ ,  $l$  et  $m$  tandis que les énergies ne dépendent que de  $n_r$  et  $l$  (§1.5.3).

## 1.5.2 Spectre lié et spectre continu

Nous allons à présent énumérer sans démonstration un certain nombre de propriétés valables dans un contexte beaucoup plus général.

Les potentiels confinants possèdent uniquement un spectre lié. Les potentiels non confinants possèdent un spectre continu et éventuellement un spectre lié. Une condition nécessaire pour qu'un potentiel non confinant possède un spectre lié, est qu'il soit *attractif* sur un certain intervalle, soit

$$V(r) < V(\infty) \quad \forall r \in ]r_1, r_2[.$$

Cette condition n'est pas suffisante. Un exemple de condition suffisante peut être déduit de l'annexe 1D.

On peut cependant démontrer certaines propriétés générales basées sur le comportement de  $r^2 V(r)$  quand  $r \rightarrow \infty$ . Le nombre d'états liés sera infini si

$$r^2 V(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\infty.$$

Il sera fini (ou nul) si

$$r^2 V(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0.$$

Si cette limite est une constante, la discussion est plus délicate. Rappelons que nous supposons que le potentiel est monotone au-delà d'une certaine distance.

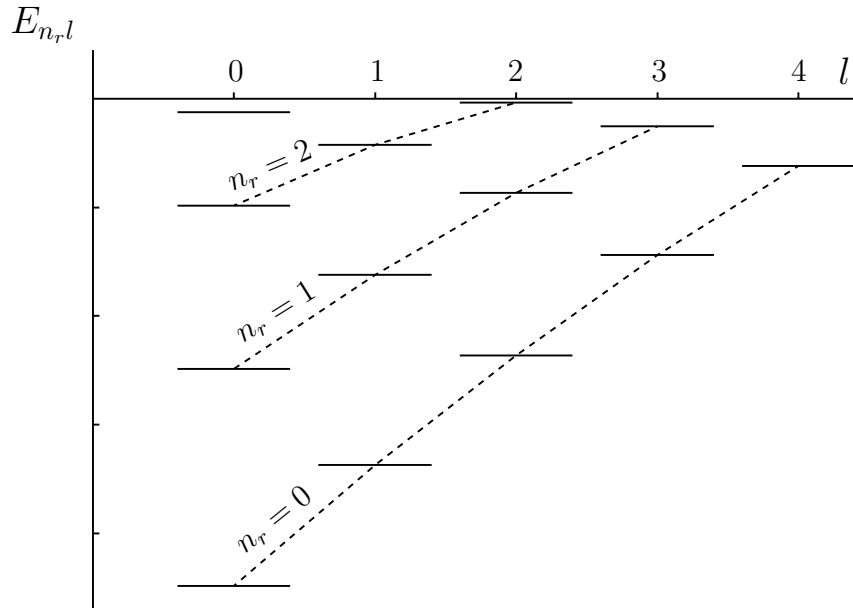


FIGURE 1.3 – Spectre typique d'un potentiel non confinant  $V(r)$  à courte portée.

Le spectre lié d'un potentiel non confinant vérifiant les conditions définies au §1.4.1 présente en général une allure représentée schématiquement sur la figure 1.3 (le potentiel utilisé ici possède un certain nombre d'états liés, ce qui n'est évidemment pas toujours le cas).

Pour une valeur donnée de  $l$ , l'énergie est une fonction croissante du nombre quantique  $n_r$ . Pour une valeur donnée de  $n_r$ , l'énergie est une fonction croissante de  $l$ . En particulier, l'état fondamental est toujours un *état s*.

### 1.5.3 Dégénérescence essentielle

Chaque niveau possède une dégénérescence  $2l+1$  appelée *dégénérescence essentielle*. Cette dégénérescence est liée au fait que des états d'orientations différentes, correspondant à des valeurs différentes du nombre quantique  $m$ , ont même énergie puisque le potentiel est invariant par rotation.

Il peut exister dans certains cas particuliers une dégénérescence supplémentaire appelée *accidentelle*. C'est le cas pour l'oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions (annexe 1B) et pour le potentiel coulombien attractif (annexe 1C). Pour ces deux exemples, cet "accident" conduit à la notion de nombre quantique principal. Mais cet "accident" n'en est pas un pour ces deux potentiels. Il est lié à l'existence de propriétés mathématiques de l'opérateur hamiltonien appelées *symétries dynamiques*. Ce type de symétrie n'est donc valable que dans des cas très particuliers, au contraire des *symétries géométriques* comme la symétrie de rotation qui sera discutée dans MQ2. De petites modifications de l'hamiltonien, comme la structure fine de l'atome d'hydrogène, font disparaître ces dégénérescences accidentelles.

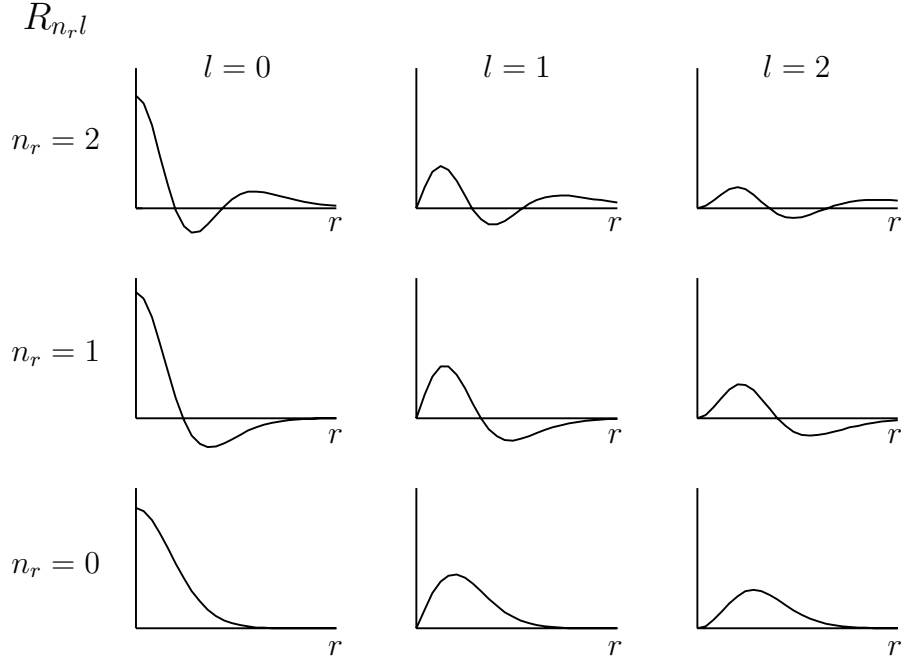


FIGURE 1.4 – Comportements typiques de fonctions radiales  $R_{n_r, l}(r)$ .

### 1.5.4 Fonctions radiales

Les fonctions radiales  $R_{n_r, l}$  sont caractérisées par leur comportement en  $r^l$  à l'origine et par leur nombre de noeuds. Différents exemples sont présentés sur la figure 1.4. Pour  $l = 0$ , on observe que les fonctions  $R_{n_r, 0}$  ne s'annulent pas à l'origine. Pour une valeur donnée de  $l$ , les fonctions radiales sont orthogonales,

$$\int_0^\infty R_{n_r, l}(r)R_{n'_r, l}(r)r^2 dr = \delta_{n_r n'_r}, \quad (1.57)$$

en supposant ces fonctions normées. A cause de cette orthogonalité, les noeuds de fonctions radiales successives sont “enchevêtrés” : les noeuds de  $R_{n_r+1, l}$  séparent les noeuds de  $R_{n_r, l}$ . En effet, on comprend intuitivement qu'une fonction orthogonale à la fonction de signe constant  $R_{0, l}$  doit changer de signe. La relation (1.57) implique que tous les produits  $R_{n_r, l}R_{n'_r, l}$  doivent changer de signe un certain nombre de fois de façon à annuler l'intégrale.

Pour éviter le facteur  $r^2$  dans (1.57), il est pratique de passer aux fonctions  $u_{n_r, l}$  qui vérifient les relations d'orthonormalité

$$\int_0^\infty u_{n_r, l}(r)u_{n'_r, l}(r)dr = \delta_{n_r n'_r}. \quad (1.58)$$

Cette relation et (1.23) entraînent l'orthonormalité des fonctions d'onde

$$\int \psi_{n_r, l, m}^*(\mathbf{r})\psi_{n'_r, l', m'}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{n_r n'_r} \delta_{l l'} \delta_{m m'}. \quad (1.59)$$



### 1.5.5 Relation de fermeture

Comme les harmoniques sphériques, les fonctions radiales constituent une base et vérifient une relation de fermeture. Cependant cette base ne comporte pas toujours rien que des fonctions de carré sommable.

Commençons par le cas d'un potentiel confinant. Pour ces potentiels, les états propres sont tous de carré sommable. La relation de fermeture s'écrit

$$\sum_{n_r=0}^{\infty} u_{n_r,l}(r)u_{n_r,l}(r') = \delta(r - r'). \quad (1.60)$$

Cette relation se démontre comme (1.30) en développant une fonction de carré sommable arbitraire  $f(r)$  en série. Avec les fonctions  $R_{n_r,l}$ , elle devient

$$\sum_{n_r=0}^{\infty} R_{n_r,l}(r)R_{n_r,l}(r') = \frac{1}{r^2}\delta(r - r'). \quad (1.61)$$

Avec (1.30), on obtient la relation de fermeture

$$\sum_{n_r,lm} \psi_{n_r,lm}^*(\mathbf{r})\psi_{n_r,lm}(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (1.62)$$

où

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(x - x')\delta(y - y')\delta(z - z') = \frac{1}{r^2}\delta(r - r')\delta(\Omega - \Omega').$$

Le facteur  $1/r^2$  vient de l'élément de volume  $r^2 dr$ . Cette relation permet de développer aisément des fonctions  $f(\mathbf{r})$  en série d'états propres de l'hamiltonien.

La situation est plus compliquée pour un potentiel non confinant. La relation (1.60) n'est pas vérifiée

$$\sum_{n_r=0}^{\infty} u_{n_r,l}(r)u_{n_r,l}(r') \neq \delta(r - r').$$

Les fonctions radiales des états liés d'un potentiel non confinant ne constituent pas une base sur  $[0, \infty[$ ! Pour obtenir une base, il est nécessaire de considérer des solutions de (1.37) qui ne sont pas acceptables physiquement mais qui restent bornées pour toute valeur de  $r$ .

Pour toute valeur réelle positive de  $k$  et pour chaque  $l$ , il existe à l'énergie positive

$$E = k^2 \quad (1.63)$$

une solution  $u_{kl}(r)$  bornée et s'annulant à l'origine. La dégénérescence de la valeur propre  $k^2$  est donc infinie. Les valeurs propres (1.63) constituent le spectre continu de l'opérateur hamiltonien. Les solutions correspondantes jouent un rôle important en théorie des collisions (chapitre 10).

On démontre facilement que les solutions  $u_{kl}(r)$  sont orthogonales aux états liés,

$$\int_0^{\infty} u_{kl}(r)u_{n_r,l}(r)dr = 0. \quad (1.64)$$

De même, les solutions  $u_{kl}$  sont dans un certain sens orthogonales entre elles bien que l'intégrale correspondante ne converge pas au sens habituel des fonctions. Au sens des distributions, on peut écrire pour une valeur donnée de  $l$ ,

$$\int_0^\infty u_{kl}(r)u_{k'l}(r)dr = \delta(k - k'). \quad (1.65)$$

Cette relation définit (à un facteur de phase près) la normalisation des fonctions  $u_{kl}(r)$ . Cette normalisation serait différente si on introduisait un facteur multiplicatif devant  $\delta(k - k')$  dans le membre de droite de (1.65).

La relation de fermeture

$$\sum_{n_r} u_{n_r l}(r)u_{n_r l}(r') + \int dk u_{kl}(r)u_{kl}(r') = \delta(r - r') \quad (1.66)$$

traduit le fait que les  $u_{n_r l}$  et les  $u_{kl}$  constituent ensemble une base. On peut donc aussi écrire

$$\sum_{n_r l m} \psi_{n_r l m}^*(\mathbf{r})\psi_{n_r l m}(\mathbf{r}') + \int dk \sum_{l m} \psi_{kl m}^*(\mathbf{r})\psi_{kl m}(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (1.67)$$

Cette relation de fermeture est typique d'un hamiltonien possédant à la fois un spectre discret et un spectre continu.

## 1.6 Parité

Les fonctions d'onde  $\psi_{n_r l m}$  sont fonctions propres de  $H$ ,  $L^2$  et  $L_z$ . Nous allons voir qu'elles sont aussi fonctions propres d'un opérateur supplémentaire, appelé *opérateur de parité*. Soit  $\Pi$  un opérateur tel que pour toute fonction  $\varphi(\mathbf{r})$  on ait

$$\Pi\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(-\mathbf{r}). \quad (1.68)$$

On en déduit

$$\Pi^2\varphi(\mathbf{r}) = \Pi\varphi(-\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}), \quad (1.69)$$

ce qui montre que  $\Pi^2$  est l'opérateur identité,

$$\Pi^2 = 1. \quad (1.70)$$

Par conséquent, le carré de chaque valeur propre de cet opérateur est égal à 1 et une valeur propre, appelée *parité*, vaut +1 ou -1. Les fonctions propres  $\varphi_\pm$  de  $\Pi$  sont donc telles que

$$\Pi\varphi_\pm(\mathbf{r}) = \pm\varphi_\pm(\mathbf{r}). \quad (1.71)$$

Les fonctions propres correspondant à une parité +1 sont les fonctions *paires* et celles correspondant à une parité -1 sont les fonctions *impaires*.

Dans le cas d'un potentiel central, l'opérateur de parité commute avec  $H$  car le laplacien est invariant pour  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ , et car

$$V(\|\mathbf{r}\|) = V(\|-\mathbf{r}\|) = V(r).$$

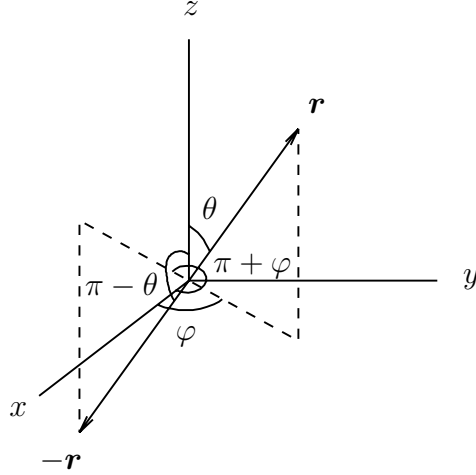


FIGURE 1.5 – Transformation  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$  en coordonnées sphériques.

De même, l'opérateur  $\Pi$  commute avec  $\mathbf{L}$  et donc avec les opérateurs  $L^2$  et  $L_z$  comme on le démontre facilement à partir de (1.13), de (1.11) et de  $\nabla_{-\mathbf{r}} = -\nabla_{\mathbf{r}}$ . Il existe donc des fonctions propres communes à  $H$ ,  $L^2$ ,  $L_z$  et  $\Pi$  (§2.5.1). Comme les fonctions propres communes à  $H$ ,  $L^2$  et  $L_z$  sont définies de façon unique (à un facteur multiplicatif près) par les nombres quantiques  $n_r$ ,  $l$  et  $m$ , les fonctions  $\psi_{n_r,lm}(\mathbf{r})$  sont aussi fonctions propres de  $\Pi$  et la parité est un *bon nombre quantique* (§2.5.2).

Pour vérifier cette propriété, étudions l'action de  $\Pi$  sur les fonctions  $\psi_{n_r,lm}$ . Pour réaliser la transformation  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$  en coordonnées sphériques, il faut effectuer

$$\begin{aligned} r &\rightarrow r, \\ \theta &\rightarrow \pi - \theta \text{ ou } \cos \theta \rightarrow -\cos \theta, \\ \varphi &\rightarrow \varphi + \pi \end{aligned} \quad (1.72)$$

(voir la figure 1.5). D'après (1.26) et (1.27), on voit que

$$P_l^m(-\cos \theta) = (-1)^{l+m} P_l^m(\cos \theta) \quad (1.73)$$

et

$$e^{im(\varphi+\pi)} = (-1)^m e^{im\varphi}. \quad (1.74)$$

La transformation (1.72) appliquée à la définition (1.25) des harmoniques sphériques donne donc

$$\Pi Y_l^m(\Omega) = (-1)^l Y_l^m(\Omega). \quad (1.75)$$

Comme la fonction radiale est invariante vis-à-vis de  $\Pi$ , la parité de la fonction d'onde  $\psi_{n_r,lm}$  est donc  $(-1)^l$ . Les états  $s$ ,  $d$ ,  $g$ , ... sont pairs tandis que les états  $p$ ,  $f$ ,  $h$ , ... sont impairs. La nature paire ou impaire de la fonction d'onde ne dépend pas de l'orientation du système et la parité ne dépend donc pas de  $m$ .

## Annexe 1A: Laplacien en coordonnées sphériques

Dans ce système de coordonnées, il est facile de décomposer l'impulsion classique  $\mathbf{p}_{\text{cl}}$  en ses composantes parallèle et orthogonale à  $\mathbf{r}_{\text{cl}}$ . La composante parallèle à  $\mathbf{r}_{\text{cl}}$  est  $\|\frac{1}{r_{\text{cl}}}\mathbf{r}_{\text{cl}} \cdot \mathbf{p}_{\text{cl}}\|$  et la composante orthogonale est  $\|\frac{1}{r_{\text{cl}}}\mathbf{L}_{\text{cl}}\|$ . Par conséquent, on a la relation

$$r_{\text{cl}}^2 p_{\text{cl}}^2 = (\mathbf{r}_{\text{cl}} \cdot \mathbf{p}_{\text{cl}})^2 + \mathbf{L}_{\text{cl}}^2. \quad (1A.1)$$

Cette relation peut aussi être démontrée facilement à partir de la propriété géométrique

$$(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{D}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{D}) - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{D})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{C}), \quad (1A.2)$$

où l'on choisit  $\mathbf{A} = \mathbf{C} = \mathbf{r}_{\text{cl}}$  et  $\mathbf{B} = \mathbf{D} = \mathbf{p}_{\text{cl}}$ .

Malheureusement, (1A.2) n'est valable pour des opérateurs vectoriels que si des composantes des opérateurs  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$  et  $\mathbf{D}$  commutent. Par conséquent, (1A.1) n'est pas valable en mécanique quantique. Nous allons chercher une généralisation de (1A.1) qui reste valable pour des opérateurs.

Remarquons d'abord que l'opérateur  $\frac{1}{r}\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$  n'est pas intéressant en mécanique quantique. Il n'est pas symétrisé convenablement pour la règle de correspondance (§3.3). En effet, il diffère de l'opérateur  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}$  qui vaut d'après (1.12)

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} - 3i. \quad (1A.3)$$

Par contre, l'opérateur

$$p_r = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r} \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} \frac{1}{r} \right) \quad (1A.4)$$

est symétrique. D'après (1.11), (1.6) et l'expression (10.34) du gradient en coordonnées sphériques), on peut écrire

$$\frac{1}{r} \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} = -i \frac{\partial}{\partial r}.$$

Avec la relation (1A.3), on obtient successivement

$$\begin{aligned} p_r &= -\frac{i}{2} \left( \frac{\partial}{\partial r} + r \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} + \frac{3}{r} \right) \\ &= -i \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \end{aligned}$$

ou de façon plus compacte

$$p_r = -i \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r. \quad (1A.5)$$

On a aussi

$$r p_r = -i \left( 1 + r \frac{\partial}{\partial r} \right) = -i (1 + \mathbf{r} \cdot \nabla)$$

et donc

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} = rp_r + i. \quad (1A.6)$$

D'après (1A.3), on obtient

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} = rp_r - 2i. \quad (1A.7)$$

L'opérateur  $p_r$  va nous permettre de généraliser (1A.1). Ecrivons d'abord (1A.2) sous une forme qui reste valable pour des opérateurs vectoriels,

$$(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{D}) = \sum_{j,k=1}^3 A_j B_k C_j D_k - \sum_{j,k=1}^3 A_j B_k C_k D_j. \quad (1A.8)$$

L'expression (1A.8) est moins élégante que (1A.2) mais l'emploi des composantes permet de conserver dans le membre de droite l'ordre "alphabétique" du membre de gauche.

Remplaçons  $\mathbf{A}$  et  $\mathbf{C}$  par  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{B}$  et  $\mathbf{D}$  par  $\mathbf{p}$  dans (1A.8). Il vient

$$\begin{aligned} L^2 &= \sum_{jk} r_j p_k r_j p_k - \sum_{jk} r_j p_k r_k p_j \\ &= r^2 p^2 - i\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) - i\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}. \end{aligned}$$

Pour établir ce résultat, nous avons commuté  $p_k r_j$  dans le premier terme et  $r_k p_j$  dans le deuxième terme en utilisant (1.12). Les opérateurs différentiels  $p_k$  et  $p_j$  commutent et peuvent ensuite être permutés dans le deuxième terme.

Avec (1A.6) et (1A.7), nous obtenons

$$\begin{aligned} L^2 &= r^2 p^2 - rp_r rp_r - i\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} \\ &= r^2 p^2 - r^2 p_r^2 \end{aligned} \quad (1A.9)$$

en utilisant (1.16). De (1A.8), on déduit (1.17)

$$L^2 = (\mathbf{r} \times \mathbf{p})^2 = r^2 p^2 - r^2 p_r^2 \quad (1A.10)$$

ou

$$p^2 = p_r^2 + \frac{1}{r^2} L^2 \quad (1A.11)$$

ou, en utilisant (1.11) and (1.15),

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{L^2}{r^2} \quad (1A.12)$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{r^2}. \quad (1A.13)$$

## Annexe 1B: Oscillateur harmonique à trois dimensions

Une particule de masse  $m$  est soumise au potentiel harmonique

$$V(r) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2, \quad (1B.1)$$

où la pulsation  $\omega$  a les dimensions de l'inverse d'un temps. Choisissons les unités principales

$$\hbar = m = \omega = 1. \quad (1B.2)$$

Nous conservons ici (1.6) mais (1.7) est modifié et la troisième unité n'est pas une unité de longueur. Les plus importantes unités dérivées sont

$$\begin{aligned} \text{temps} & : \omega^{-1}, \\ \text{énergie} & : \hbar\omega, \\ \text{vitesse} & : \sqrt{\hbar\omega/m}, \\ \text{longueur} & : \sqrt{\hbar/m\omega}. \end{aligned}$$

L'équation radiale (1.37) s'écrit donc

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + r^2 - 2E \right) u_l = 0. \quad (1B.3)$$

Un changement de fonction inconnue inspiré de l'équation asymptotique et une résolution par séries permettent de trouver analytiquement les valeurs propres et fonctions propres du problème auto-adjoint constitué de cette équation et des conditions aux limites (1.40). On trouve les énergies

$$E_n = n + 3/2, \quad (1B.4)$$

où  $n$  est le nombre quantique dit *principal*,

$$n = 2n_r + l \quad (1B.5)$$

et l'entier positif  $n_r$  est le nombre de noeuds radiaux. Les fonctions propres correspondantes sont données par

$$\psi_{n_r l m}(\mathbf{r}) = R_{n_r l}(r) Y_l^m(\Omega) \quad (1B.6)$$

avec

$$R_{n_r l}(r) = \frac{1}{\Gamma(l+3/2)} \left[ \frac{2\Gamma(n_r+l+3/2)}{n_r!} \right]^{1/2} r^l {}_1F_1(-n_r, l+3/2, r^2) e^{-r^2/2} \quad (1B.7)$$

où  $\Gamma(\cdot)$  est la fonction gamma d'Euler. Dans (1B.7) apparaît la fonction *hypergéométrique confluyente* définie par

$${}_1F_1(a, c, z) = 1 + \frac{a}{c} \frac{z}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots \quad (1B.8)$$

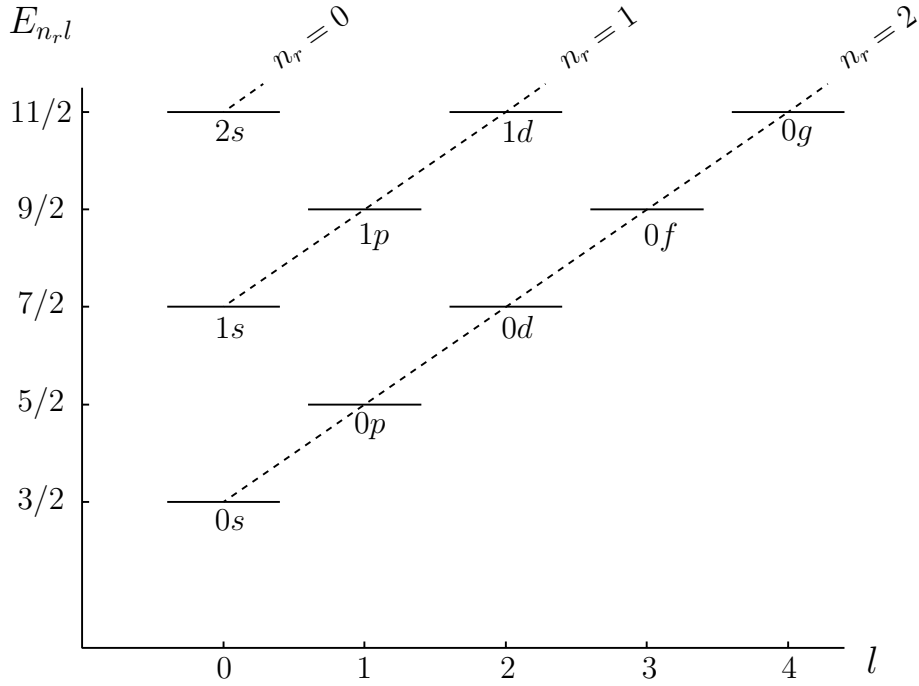


FIGURE 1B.1 – Spectre de l'oscillateur harmonique à trois dimensions.

ou par

$${}_1F_1(a, c, z) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+j)}{\Gamma(a)} \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(c+j)} \frac{z^j}{j!}. \quad (1B.9)$$

Lorsque  $a$  est un entier négatif  $-n_r$ , on voit que la forme (1B.8) se réduit à un polynôme de degré  $n_r$  qui est proportionnel au polynôme de Laguerre associé  $L_{n_r}^{c-1}(r)$  (dans ce cas la forme (1B.9) n'est pas valable). Ce polynôme possède  $n_r$  racines réelles, ce qui justifie la dénomination de  $n_r$  puisque  $n_r$  est le nombre de zéros (ou noeuds) de la solution (1B.7) de l'équation radiale pour  $r > 0$ .

Nous observons que (1B.7) vérifie le comportement (1.48), en  $r^l$ , acceptable au voisinage de l'origine et le comportement (1.53) à l'infini (multiplié par  $r^n$ ) dans le système d'unités (1B.2) où  $V(r) = \frac{1}{2}r^2$ .

Revenons à l'importante équation (1B.4) qui nous permet de représenter sur la figure 1B.1 le *spectre* de l'oscillateur harmonique, c'est-à-dire les différents *niveaux d'énergie* en fonction de  $n_r$  et  $l$ . On observe sur ce spectre que les différents niveaux caractérisés par une même valeur de  $n_r$  s'alignent sur des droites parallèles sur lesquelles les énergies augmentent avec  $l$ . De même pour une valeur donnée de  $l$ , les énergies augmentent avec  $n_r$ . L'*état fondamental* correspond à  $n_r = l = 0$ . Le premier *niveau excité* possède les nombres quantiques  $n_r = 0$  et  $l = 1$ . Son énergie correspond en fait à trois états excités distincts caractérisés par trois valeurs différentes 1, 0 et  $-1$  du nombre quantique  $m$ . En revanche, l'état fondamental est unique. Nous utiliserons la notation  $n_r l m$  pour désigner les états de l'oscillateur harmonique. On rencontre aussi la notation  $n_r + 1 l m$ .

Les spectres de l'oscillateur harmonique et du potentiel coulombien attractif sont assez différents. Ils possèdent cependant quelques propriétés communes : une infinité d'états liés, certaines relations d'ordre entre les énergies de ces états liés, et l'existence d'un nombre quantique principal. Pour un potentiel plus général du type défini au §1.4.1, seules les relations d'ordre subsistent. Les deux autres propriétés ne sont pas générales : le nombre d'états liés peut être fini (et même nul) et le nombre quantique principal n'existe généralement pas.

Nous sommes conduits à introduire la notion de dégénérescence d'un niveau. La *dégénérescence*  $g_n$  d'un niveau d'énergie  $E_n$  et de nombre quantique  $n$  est le nombre d'états distincts qui possèdent cette énergie. Calculons la dégénérescence  $g_n$  du niveau d'énergie  $n + \frac{3}{2}$  de l'oscillateur. Chaque niveau représenté sur la figure 1B.1 représente  $2l + 1$  états distincts qui diffèrent par la valeur de  $m$ . Pour  $n$  pair, la dégénérescence est

$$g_n = \sum_{l=0,2,\dots,n} (2l + 1) = \sum_{p=0}^{n/2} (4p + 1) = 4\frac{1}{2}\frac{n}{2}\left(\frac{n}{2} + 1\right) + \left(\frac{n}{2} + 1\right)$$

tandis que pour  $n$  impair elle vaut

$$g_n = \sum_{l=1,3,\dots,n} (2l + 1) = \sum_{p=0}^{(n-1)/2} (4p + 3) = 4\frac{1}{2}\frac{n-1}{2}\left(\frac{n-1}{2} + 1\right) + 3\left(\frac{n-1}{2} + 1\right).$$

Curieusement, dans les deux cas, la réponse est la même

$$g_n = \frac{1}{2}(n + 1)(n + 2). \quad (1B.10)$$

Nous verrons la raison de cette égalité au chapitre 5 (§5.3).

Avec les conditions aux limites, l'équation (1B.3) constitue un problème auto-adjoint. Des solutions d'énergies différentes pour un  $l$  donné sont donc orthogonales. De plus, les fonctions  $R_{n,l}(r)$  constituent une base orthonormée sur  $[0, \infty[$ . Elles vérifient la relation de fermeture (1.60).



## Annexe 1C: Potentiel coulombien attractif

Une particule de masse  $m_e$  et de charge  $-e$  est attirée par une charge  $Ze$ . Le potentiel coulombien est donc

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (1C.1)$$

En comparant les termes cinétique et potentiel de l'équation de Schrödinger, on observe que

$$a_0 = \frac{\hbar^2/m_e}{e^2/4\pi\epsilon_0} = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \quad (1C.2)$$

a les dimensions d'une longueur. Cette longueur appelée *rayon de Bohr* vaut  $0.529 \times 10^{-10}$  m. Choisissons le système d'unités

$$\hbar = 2m_e = a_0 = e = 1. \quad (1C.3)$$

D'après (1C.2), on voit que

$$4\pi\epsilon_0 = \frac{1}{2}. \quad (1C.4)$$

Différentes unités dérivées sont définies au §1.1.2. Rappelons que la plus importante d'entre elles est l'unité d'énergie

$$\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \quad (1C.5)$$

appelée "énergie d'ionisation de l'hydrogène" ou "Rydberg" qui vaut 13.606 eV.

L'équation radiale (1.35) s'écrit

$$\left( -\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2Z}{r} - E \right) R_l = 0. \quad (1C.6)$$

Les énergies des états liés sont

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \quad (1C.7)$$

avec

$$n = n_r + l + 1. \quad (1C.8)$$

Comme dans le cas de l'oscillateur harmonique (annexe 1B), en plus du nombre  $n_r$  de noeuds radiaux, on voit apparaître un nombre quantique principal  $n$ . Remarquons qu'il diffère de celui défini en (1B.5) pour l'oscillateur harmonique.

Les fonctions propres ont la forme (1.56) mais avec

$$R_{n_r l}(r) = \frac{2Z^{3/2}}{n^2} \frac{1}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{n_r!}} \left( \frac{2Zr}{n} \right)^l {}_1F_1(-n_r, 2l+2, \frac{2Zr}{n}) e^{-Zr/n} \quad (1C.9)$$

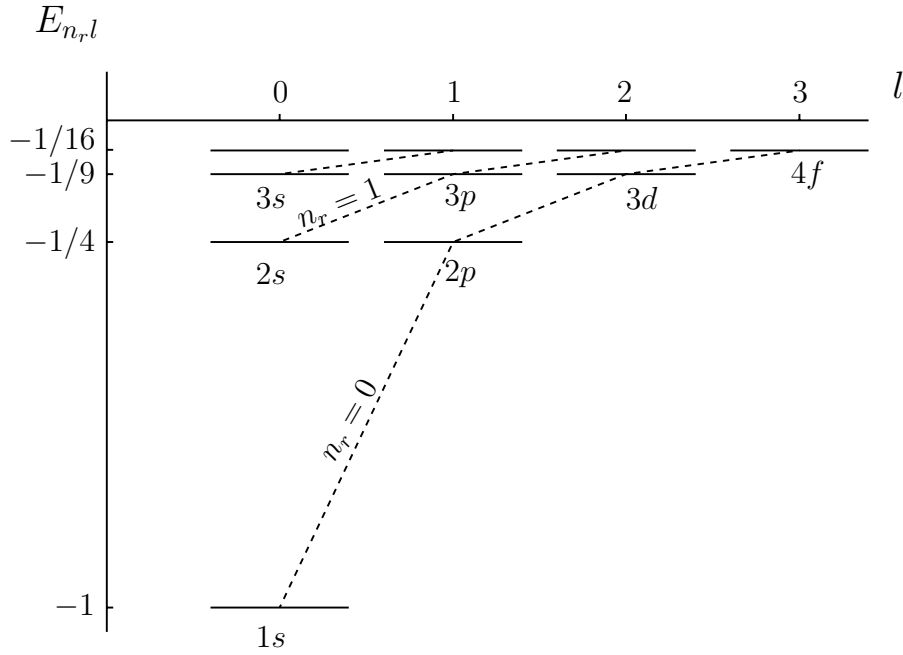


FIGURE 1C.1 – Spectre discret du potentiel coulombien  $-2/r$ .

comme fonction radiale. Ici aussi le polynôme possède  $n_r$  racines réelles, les noeuds. Avec (1.50), (1.51), (1C.3) et (1C.7), on retrouve le facteur exponentiel qui apparaît dans (1C.9). Ce facteur est multiplié par  $r^{n-1}$  quand  $r$  est grand. Le comportement (1.48) à l'origine se vérifie aussi.

La formule (1C.7) a joué un rôle fondamental dans l'histoire de la physique. Grâce à sa simplicité, elle a pu être établie empiriquement à partir de spectres expérimentaux. C'est en essayant de l'expliquer que les physiciens ont peu à peu construit la mécanique quantique. Pour  $Z = 1$ , le spectre (1C.7) est à peu de choses près celui d'un atome d'hydrogène (voir l'annexe 4C). Il est représenté sur la figure 1C.1. Pour  $l$  fixé, les énergies croissent avec  $n_r$ . Pour  $n_r$  fixé, elles croissent avec  $l$ . Les courbes correspondantes (en pointillé) ne se croisent donc pas. Il y a quatre états dégénérés à l'énergie  $-1/4$  qui suit immédiatement l'énergie  $-1$  de l'état fondamental  $1s$  : l'état  $2s$  et les trois états  $2p_1, 2p_0, 2p_{-1}$ . Nous utilisons ici la notation  $nlm$  pour désigner les états de l'atome d'hydrogène, comme le veut la coutume.

La dégénérescence de chaque niveau est donnée par

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2\frac{1}{2}n(n-1) + n$$

ou

$$g_n = n^2. \quad (1C.10)$$

Comme dans le cas de l'oscillateur harmonique, les fonctions radiales sont orthogonales [éq. (1.58)], de même que les fonctions d'onde complètes [éq. (1.59)].

## Annexe 1D: Borne supérieure du nombre d'états liés

Une borne supérieure simple du nombre  $N_l$  d'états liés d'un potentiel attractif est donnée par la formule de Bargmann,

$$N_l \leq \frac{1}{2l+1} \int_0^\infty r|V(r)|dr, \quad (1D.1)$$

avec  $\hbar = 2m = a = 1$ , où  $a$  est une longueur caractéristique de  $V$ . On observe que si  $r^2V(r)$  ne tend pas vers 0 lorsque  $r$  tend vers l'infini, l'intégrale diverge en accord avec le fait que le potentiel contient une infinité d'états liés. Cette formule est donc surtout utile pour des potentiels à courte portée. Elle ne donne cependant qu'une borne supérieure de  $N_l$  qui peut être assez mauvaise.

Une condition suffisante pour qu'il n'existe aucun état lié est donnée par

$$\int_0^\infty r|V(r)|dr < 2l+1. \quad (1D.2)$$

Lorsque l'intégrale converge, il existe une valeur de  $l$  au delà de laquelle aucun état lié n'est possible.

A titre d'exemple, considérons le potentiel de Yukawa

$$V(r) = -V_0 \frac{e^{-r/a}}{r/a}, \quad (1D.3)$$

où  $V_0$  et  $a$  sont des constantes positives. On trouve

$$N_l \leq \frac{1}{2l+1} \frac{2ma^2}{\hbar^2} V_0. \quad (1D.4)$$

Il n'y aura donc sûrement pas d'état lié pour l'onde partielle  $l$  si

$$\frac{2ma^2V_0}{\hbar^2} < 2l+1. \quad (1D.5)$$

Une condition suffisante pour qu'il n'existe aucun état lié est donc que le premier membre de cette inégalité soit plus petit que 1.

# Chapitre 2

## Le formalisme de la mécanique quantique

### 2.1 Espace des états

#### 2.1.1 Introduction

Le but de la mécanique, quantique ou classique, est de prédire l'évolution d'un système physique à partir de conditions initiales ainsi que les résultats de mesures effectuées sur ce système. Pour réaliser ce but, il est nécessaire de définir ce qu'on appelle un "état du système". Cette notion est assez claire en mécanique classique : l'état d'un système à un instant donné est caractérisé par l'ensemble des positions et des vitesses des différentes particules qui composent ce système, à cet instant.

En mécanique quantique, la notion d'état d'un système est plus délicate. Son interprétation sera définie lors de l'énoncé des postulats au chapitre suivant. Pour le moment, nous allons nous contenter de définir les notions mathématiques nécessaires, sans tenter de préciser leur sens physique. Nous allons voir que les états d'un système sont les éléments d'un espace vectoriel. C'est ce fait qui constitue la différence profonde entre la mécanique quantique et la mécanique classique. Toutes les propriétés d'un espace vectoriel doivent s'appliquer aux états physiques du système. Les postulats nous apprennent comment décoder l'information contenue dans ces états et comment la comparer à l'expérience.

Dans ce paragraphe et dans les paragraphes suivants, nous allons successivement définir cet espace vectoriel, les opérateurs qui agissent sur cet espace, différentes bases, pour terminer par l'importante notion d'observable.

#### 2.1.2 Espace des états et vecteurs-kets

Tout état quantique d'un système de particules est caractérisé par un *vecteur d'état* appartenant à un espace vectoriel complexe  $\mathcal{E}$  appelé *espace des états* du système. Un vecteur de  $\mathcal{E}$  est appelé *vecteur-ket* ou, en abrégé, *ket*. Il sera noté par le symbole  $|\cdot\rangle$  où le point représente une notation caractérisant l'état. Nous utiliserons souvent la notation  $|\psi\rangle$  pour représenter un vecteur-ket quelconque.

Remarquons que la définition de l'espace des états reste relativement floue. Elle devra être précisée pour chaque système physique considéré. Ce manque de précision

est en fait un avantage car il a permis au formalisme de s'adapter assez facilement à des notions physiques nouvelles, comme le spin par exemple, en étendant la définition de l'espace des états. Remarquons aussi que le ket  $|\psi\rangle$  n'est pas une fonction d'onde comme celles rencontrées au chapitre 1. Néanmoins, il existe une relation directe entre fonctions d'onde et vecteurs-kets. Nous verrons au §2.3.6 que la fonction d'onde représente les composantes de  $|\psi\rangle$  dans une certaine base. De ce fait, nous utiliserons la notion de fonction d'onde pour illustrer par des exemples certaines des notions vues au début de ce chapitre. En dépit de ce choix d'exemples, il importe de ne pas confondre un ket  $|\psi\rangle$  avec une fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r})$ .

Les kets vérifient les propriétés habituelles des vecteurs d'un espace vectoriel complexe. Si  $|\psi_1\rangle$  et  $|\psi_2\rangle$  appartiennent à  $\mathcal{E}$ , on a donc

$$\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle \in \mathcal{E} \quad \forall \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}. \quad (2.1)$$

Par convention, ce vecteur est noté

$$|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle \equiv \lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle \quad (2.2)$$

de façon à simplifier l'écriture de certaines formules. La propriété (2.1) conduit au *principe de superposition*. Ses conséquences physiques sont discutées au §3.5.

### 2.1.3 Produit scalaire

L'espace des états est muni d'un *produit scalaire* non dégénéré défini positif et est donc un *espace euclidien*. Ce produit scalaire est l'application de  $\mathcal{E} \times \mathcal{E}$  dans  $\mathbb{C}$  notée

$$(|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle) \rightarrow \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle. \quad (2.3)$$

Il vérifie les propriétés

$$\langle \psi | \psi \rangle > 0, \quad (2.4)$$

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle^*, \quad (2.5)$$

$$\langle \psi | \lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2 \rangle = \lambda_1\langle \psi | \psi_1 \rangle + \lambda_2\langle \psi | \psi_2 \rangle, \quad (2.6)$$

pour tout  $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$ . De (2.5) et (2.6), on déduit

$$\langle \lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2 | \psi \rangle = \lambda_1^*\langle \psi_1 | \psi \rangle + \lambda_2^*\langle \psi_2 | \psi \rangle. \quad (2.7)$$

Remarquons que le produit scalaire est *linéaire à droite* [éq. (2.6)] et *antilinéaire à gauche* [éq. (2.7)], contrairement au choix qui est fait habituellement par les mathématiciens. A ce produit scalaire, il est possible d'après (2.4) d'associer une *norme*

$$\| |\psi\rangle \| = \langle \psi | \psi \rangle^{1/2}. \quad (2.8)$$

Nous pouvons donc utiliser toutes les propriétés d'un espace normé, et en particulier la notion d'espace complet.

Un espace euclidien complet vis-à-vis de la norme associée au produit scalaire est un *espace de Hilbert*. L'espace des états n'est pas complet et n'est donc pas un espace de Hilbert. C'est cependant une partie dense d'un espace de Hilbert  $\mathcal{H}$ ,

$$\mathcal{E} \subset \mathcal{H}. \quad (2.9)$$

L'espace  $\mathcal{E}$  n'est pas complet parce que les états physiques sont moins nombreux que les vecteurs d'une suite convergente. La différence entre deux vecteurs de cette suite tend vers zéro mais ces vecteurs sont néanmoins distincts. Deux états physiques qu'aucune mesure ne permet de différencier ne peuvent pas être considérés comme distincts.

De plus, les états physiques doivent vérifier certaines conditions qui ne sont pas satisfaites par tous les vecteurs de  $\mathcal{H}$ . A titre d'exemple, revenons aux fonctions d'onde. Toutes les fonctions d'onde physiques sont de carré sommable (§1.4.1) et appartiennent donc à un espace de Hilbert mais elles doivent en plus être dérivables deux fois. On trouve facilement des suites de fonctions dérivables qui tendent vers des fonctions discontinues, ce qui montre que l'espace des fonctions d'onde physiques n'est pas complet. Notons aussi que la notion mathématique de discontinuité n'a pas d'intérêt physique puisque les mesures de positions ne peuvent être effectuées qu'avec une précision finie. Il existe toujours une fonction continue aussi proche d'une fonction discontinue que souhaité. De même,  $\mathcal{E}$  est dense dans  $\mathcal{H}$  et il existe toujours un vecteur de  $\mathcal{E}$  suffisamment "proche" d'un vecteur de  $\mathcal{H}$ .

### 2.1.4 Espace dual et vecteurs-bras

Une *forme linéaire*  $\varphi$  est une application de  $\mathcal{E}$  dans  $\mathbb{C}$  qui associe à tout vecteur  $|\psi\rangle$  un nombre complexe

$$|\psi\rangle \rightarrow \varphi(|\psi\rangle) \quad (2.10)$$

avec la propriété de linéarité

$$\varphi(|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle) = \lambda_1\varphi(|\psi_1\rangle) + \lambda_2\varphi(|\psi_2\rangle). \quad (2.11)$$

Nous nous intéressons aux formes linéaires qui possèdent en plus la propriété de continuité : deux nombres complexes "proches" doivent être les images de vecteurs "proches". Les formes linéaires *continues* sont *bornées*.

Dans l'espace des fonctions d'onde d'une particule, des exemples de formes linéaires  $\chi$  et  $\xi$  sont donnés par

$$\chi(\psi) = \int f^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.12)$$

$$\xi(\psi) = \psi(\mathbf{a}), \quad (2.13)$$

où  $f$  est de carré sommable et dérivable deux fois et où  $\mathbf{a}$  est un vecteur donné. Ces deux formes linéaires sont continues sur l'espace des fonctions d'onde physiques. Remarquons cependant que  $\xi$  n'est pas continue sur l'espace des fonctions de carré sommable puisque toutes les fonctions  $\psi(\mathbf{r})$  de carré sommable ne sont pas continues.

Les formes linéaires continues sur  $\mathcal{E}$  constituent un espace vectoriel, appelé l'espace dual  $\mathcal{E}^*$  de  $\mathcal{E}$ . Par conséquent, si  $\varphi_1, \varphi_2 \in \mathcal{E}^*$  et  $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$ , alors

$$\lambda_1\varphi_1 + \lambda_2\varphi_2 \in \mathcal{E}^*. \quad (2.14)$$

Un élément de  $\mathcal{E}^*$  est appelé *vecteur-bra* ou, en abrégé, *bra*. La forme linéaire  $\varphi$  sera notée  $\langle\varphi|$ .

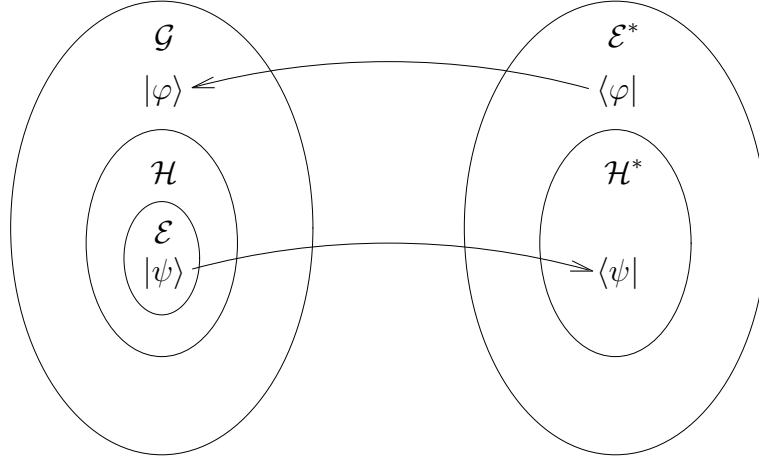


FIGURE 2.1 – Espace des états et espace dual.

L'espace dual d'un espace vectoriel de dimension finie possède la même dimension que cet espace. Une base de l'un comporte le même nombre de vecteurs qu'une base de l'autre. Cette propriété reste vraie pour un espace de Hilbert de dimension infinie : il est possible d'établir une bijection entre les vecteurs de base de  $\mathcal{H}$  et ceux de  $\mathcal{H}^*$ . Par contre, comme  $\mathcal{E}$  n'est qu'une partie de  $\mathcal{H}$ , son dual  $\mathcal{E}^*$  est plus vaste que  $\mathcal{H}^*$  (voir la figure 2.1). A l'inclusion (2.9) correspond

$$\mathcal{E}^* \supset \mathcal{H}^*. \quad (2.15)$$

Comme exemple, considérons la forme linéaire  $\xi$  [éq. (2.13)] définie sur l'espace des fonctions d'onde. Elle est continue pour toutes les fonctions d'onde physiques mais pas pour toutes les fonctions de carré sommable. Elle n'appartient pas à l'espace dual de l'espace de Hilbert des fonctions de carré sommable. Elle nous donne par analogie un exemple d'élément de  $\mathcal{E}^*$  qui n'appartient pas à  $\mathcal{H}^*$ .

A partir de maintenant, nous noterons l'image d'un ket  $|\psi\rangle$  par un bra  $\langle\varphi|$  de la façon suivante

$$\varphi(|\psi\rangle) := \langle\varphi|\psi\rangle. \quad (2.16)$$

La notation (2.16) ressemble à celle d'un produit scalaire. Elle justifie la dénomination de bra et de ket car  $\langle \cdot \rangle$  se dit "bracket" en anglais. Dans ces notations, la relation (2.14) s'écrit

$$\lambda_1\langle\varphi_1| + \lambda_2\langle\varphi_2| \in \mathcal{E}^*. \quad (2.17)$$

La ressemblance de (2.16) avec un produit scalaire peut sembler une source de confusion mais nous allons voir qu'elle se justifie pleinement.

La définition (2.3) montre qu'à tout ket  $|\varphi\rangle$  correspond un bra  $\langle\varphi|$  défini par le produit scalaire  $\langle\varphi|\cdot\rangle$  d'un vecteur avec ce ket  $|\varphi\rangle$ . D'après (2.6), le bra  $\langle\varphi|$  correspondant est bien une forme linéaire : il appartient à  $\mathcal{E}^*$  (il appartient même à  $\mathcal{H}^*$ ). Les relations (2.7) et (2.17) impliquent qu'une combinaison linéaire de bras est un bra noté

$$\langle\lambda_1^*\varphi_1 + \lambda_2^*\varphi_2| = \lambda_1\langle\varphi_1| + \lambda_2\langle\varphi_2|. \quad (2.18)$$

Le théorème de Riesz montre qu'à toute forme linéaire continue d'un espace de Hilbert correspond un vecteur unique  $|\varphi\rangle$  tel que  $\langle\varphi|\psi\rangle$  dans (2.16) représente réellement un produit scalaire.

### 2.1.5 Bras et kets généralisés

Nous avons vu qu'à tout ket de  $\mathcal{E}$  correspond un bra. Cependant, il existe des bras auxquels ne correspond aucun ket. Toutes les formes linéaires appartenant à  $\mathcal{E}^*$  définissent des bras. Nous convenons d'associer un ket même à ces bras-là (voir la figure 2.1). Nous disons alors qu'il s'agit de *kets généralisés*. Quand  $\langle\varphi|$  appartient à  $\mathcal{E}^*$  mais que  $|\varphi\rangle$  n'appartient pas à  $\mathcal{H}$ , les kets sont généralisés et  $\langle\varphi|\varphi\rangle$  n'existe pas. Ces états nous seront très utiles dans la suite. L'ensemble des kets généralisés est noté  $\mathcal{G}$  sur la figure 2.1.

À titre d'exemple, revenons aux formes linéaires  $\chi$  et  $\xi$  définies sur l'espace des fonctions d'onde. Nous pouvons écrire

$$\chi(\psi) \equiv \langle\chi|\psi\rangle = \int f^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}.$$

Comme  $f$  est le carré sommable et dérivable deux fois, la fonction d'onde correspondant au bra  $\langle\chi|$  est la conjuguée de  $f$ , qui appartient à l'espace vectoriel des fonctions d'onde physiques. Dans l'espace des fonctions d'onde, on a donc  $\chi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})$  et il est pratique d'écrire

$$\langle\chi|\psi\rangle = \int \chi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}.$$

Nous anticipons ici une propriété qui sera définie précisément au §2.3.6. Écrivons maintenant  $\xi(\psi)$  sous la forme

$$\xi(\psi) \equiv \langle\xi|\psi\rangle = \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{a})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r},$$

en utilisant la fonction de Dirac. On peut écrire par analogie avec le cas de  $\chi$

$$\xi(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{a}).$$

La fonction  $\xi(\mathbf{r})$  n'est manifestement pas de carré sommable. Elle n'est donc pas physique. Elle représente un exemple de "fonction d'onde généralisée" dont la norme n'existe pas. Le ket  $|\chi\rangle$  appartient à  $\mathcal{G}$  mais pas à  $\mathcal{H}$ .

Puisqu'un ket (généralisé ou non) correspond maintenant à tout bra, nous dirons qu'ils sont *hermitiques conjugués* et nous noterons

$$\langle\psi| = |\psi\rangle^\dagger \tag{2.19}$$

ou

$$|\psi\rangle = \langle\psi|^\dagger \tag{2.20}$$

pour tout ket  $|\psi\rangle$  ou bra  $\langle\psi|$ .



## 2.2 Opérateurs linéaires

### 2.2.1 Opérateur agissant dans $\mathcal{E}$

Un *opérateur linéaire*  $A$  est une application de  $\mathcal{E}$  dans  $\mathcal{E}$  qui fait correspondre un vecteur  $A|\psi\rangle$  à tout vecteur  $|\psi\rangle$ ,

$$|\psi\rangle \rightarrow A|\psi\rangle, \quad (2.21)$$

et qui possède la propriété de linéarité

$$A|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle = \lambda_1A|\psi_1\rangle + \lambda_2A|\psi_2\rangle \quad (2.22)$$

pour tout  $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle \in \mathcal{E}$  et pour tout  $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$ .

Dans la suite, nous dirons simplement *opérateur* pour opérateur linéaire. La somme  $A + B$  de deux opérateurs  $A$  et  $B$  est aussi un opérateur linéaire défini par

$$(A + B)|\psi\rangle = A|\psi\rangle + B|\psi\rangle \quad \forall |\psi\rangle. \quad (2.23)$$

Le produit  $AB$  de deux opérateurs  $A$  et  $B$  est un opérateur linéaire défini par

$$(AB)|\psi\rangle = A(B|\psi\rangle) \quad \forall |\psi\rangle. \quad (2.24)$$

On vérifie aisément la propriété de linéarité sur la somme et sur le produit.

### 2.2.2 Opérateur agissant dans $\mathcal{E}^*$

De même, il est possible de définir des opérateurs sur l'espace des bras  $\mathcal{E}^*$ . Un *opérateur linéaire*  $A$  est une application de  $\mathcal{E}^*$  dans  $\mathcal{E}^*$  qui fait correspondre un vecteur bra à tout vecteur  $\langle\varphi|$ ,

$$\langle\varphi| \rightarrow \langle\varphi|A. \quad (2.25)$$

Remarquons que nous convenons d'écrire les opérateurs agissant dans l'espace des bras à droite du bra sur lequel ils agissent. La notation  $A\langle\varphi|$  n'a donc pas de sens, pas plus que  $|\psi\rangle A$ . L'opérateur  $A$  est un opérateur linéaire de l'espace des bras car la relation

$$(\lambda_1\langle\varphi_1| + \lambda_2\langle\varphi_2|)A = \lambda_1\langle\varphi_1|A + \lambda_2\langle\varphi_2|A$$

est vérifiée pour tout  $\langle\varphi_1|, \langle\varphi_2| \in \mathcal{E}^*$  et pour tout  $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$  (voir l'annexe 2A).

### 2.2.3 Commutateur

L'ordre d'application des opérateurs ne peut en général pas être modifié : le produit d'opérateurs n'est pas commutatif. Définissons un opérateur important.

Le *commutateur* de deux opérateurs  $A$  et  $B$  est défini par

$$[A, B] = AB - BA. \quad (2.26)$$

C'est la différence entre les produits  $AB$  et  $BA$ . Cet opérateur n'est en général pas nul car le produit d'opérateurs n'est pas commutatif.

Cet opérateur possède les propriétés suivantes

$$[A, B] = -[B, A] \quad (2.27)$$

et

$$[A, B + C] = [A, B] + [A, C], \quad (2.28)$$

$$[A + B, C] = [A, C] + [B, C], \quad (2.29)$$

$$[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C, \quad (2.30)$$

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B. \quad (2.31)$$

Toutes ces propriétés se démontrent facilement par vérification. Les deux dernières se retiennent par une règle mnémotechnique simple : on fait “sortir du commutateur” l’opérateur de gauche du produit vers la gauche et l’opérateur de droite vers la droite.

Lorsque le commutateur est nul,

$$[A, B] = 0, \quad (2.32)$$

on dit que les opérateurs  $A$  et  $B$  commutent. Pour ces opérateurs, l’ordre d’application n’a pas d’importance.

## 2.2.4 Élément de matrice d’un opérateur

On appelle *élément de matrice* d’un opérateur  $A$  agissant dans l’espace  $\mathcal{E}$  entre les états  $|\varphi\rangle$  et  $|\psi\rangle$  le produit scalaire

$$\langle\varphi|(A|\psi\rangle). \quad (2.33)$$

La raison de l’appellation “élément de matrice” apparaîtra au §2.3.3. L’expression (2.33) est un nombre complexe qui dépend linéairement des kets et antilinéairement des bras.

Dans la formule (2.33), l’opérateur agit dans l’espace des kets. Nous pouvons définir une expression similaire pour un opérateur  $A$  agissant dans l’espace des bras. On appelle *élément de matrice* d’un opérateur  $A$  agissant dans l’espace  $\mathcal{E}^*$  le produit scalaire

$$(\langle\varphi|A)|\psi\rangle. \quad (2.34)$$

Notons que les opérateurs  $A$  sont différents dans (2.33) et (2.34) puisqu’ils agissent dans des espaces différents. Le fait de noter deux opérateurs différents de la même façon peut sembler une source de confusion. Nous allons voir qu’au contraire ce choix de notation permet d’introduire une simplification considérable de l’écriture du formalisme de la mécanique quantique.

A tout opérateur  $A$  de  $\mathcal{E}$  il est possible d’associer un opérateur également noté  $A$  de  $\mathcal{E}^*$  par la relation

$$(\langle\varphi|A)|\psi\rangle = \langle\varphi|(A|\psi\rangle) \quad \forall\langle\varphi|, |\psi\rangle \quad (2.35)$$

(voir l’annexe 2A). L’opérateur  $A$  de  $\mathcal{E}^*$  transforme le bra  $\langle\varphi|$  de telle façon que le produit scalaire du bra résultant avec le ket  $|\psi\rangle$  soit égal à l’élément de matrice de

l'opérateur  $A$  de  $\mathcal{E}$ . Cet opérateur est défini de façon unique à partir de l'opérateur  $A$  de  $\mathcal{E}$  et inversement. Nous sommes amenés à traiter ces deux opérateurs comme un *opérateur unique* dans le formalisme, ce qui justifie le choix de la même notation  $A$ .

La relation (2.35) permet d'écrire

$$\langle \varphi | A | \psi \rangle = (\langle \varphi | A) | \psi \rangle = \langle \varphi | (A | \psi \rangle). \quad (2.36)$$

La relation (2.36) dit que l'on peut soit "faire agir  $A$  sur le ket  $|\psi\rangle$ " (utiliser  $A$  dans  $\mathcal{E}$ ) ou "faire agir  $A$  sur le bra  $\langle \varphi |$ " (utiliser l'autre  $A$  dans  $\mathcal{E}^*$ ). Cependant, il manque encore une manière simple de calculer l'opérateur  $A$  de  $\mathcal{E}^*$  à partir de l'opérateur  $A$  de  $\mathcal{E}$ , sans passer par la définition (2.35).

### 2.2.5 Opérateur adjoint

Considérons le ket  $|\psi_A\rangle$  résultant de l'action d'un opérateur  $A$  sur un ket  $|\psi\rangle$

$$|\psi_A\rangle = A|\psi\rangle. \quad (2.37)$$

Aux kets  $|\psi\rangle$  et  $|\psi_A\rangle$  correspondent les bras  $\langle \psi |$  et  $\langle \psi_A |$  (voir le schéma 2.2). En utilisant (2.37) et la conjugaison hermitique de  $|\psi\rangle$  et  $|\psi_A\rangle$ , on voit qu'à tout bra  $\langle \psi |$  correspond un bra  $\langle \psi_A |$ , ce qui définit un opérateur noté  $A^\dagger$  agissant dans  $\mathcal{E}^*$  par

$$\langle \psi_A | = \langle \psi | A^\dagger \quad \forall |\psi\rangle. \quad (2.38)$$

Cet opérateur  $A^\dagger$  est appelé *adjoint* ou *conjugué hermitique* de l'opérateur  $A$ .

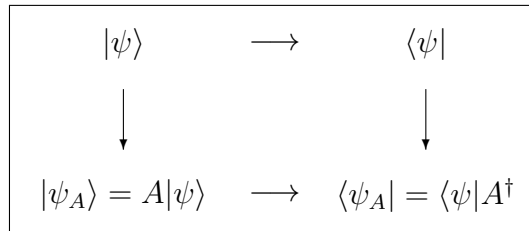


FIGURE 2.2 – Opérateur adjoint.

D'après ce que nous avons vu au §2.2.4, nous pouvons définir un autre opérateur, également noté  $A^\dagger$ , qui agit, lui, dans l'espace  $\mathcal{E}$  des kets. La connaissance de l'opérateur  $A^\dagger$  de l'espace  $\mathcal{E}$  permet de calculer aisément l'expression  $\langle \varphi | A$  apparaissant dans (2.25). En effet, en utilisant la notation (2.19) de conjugaison hermitique, on peut écrire la relation

$$\langle \varphi | A = (A^\dagger |\varphi\rangle)^\dagger, \quad (2.39)$$

qui exprime que  $\langle \varphi | A$  est le bra associé au ket  $A^\dagger |\varphi\rangle$ . De même, on peut écrire

$$\langle \varphi | A^\dagger = (A |\varphi\rangle)^\dagger \quad (2.40)$$

pour tout  $|\varphi\rangle$ .

La propriété (2.5) du produit scalaire s'écrit ici

$$\langle \psi_A | \varphi \rangle = \langle \varphi | \psi_A \rangle^*.$$

En utilisant (2.37), (2.38) et (2.36), nous pouvons donc écrire la relation

$$\langle \psi | A^\dagger | \varphi \rangle = \langle \varphi | A | \psi \rangle^*. \quad (2.41)$$

Cette relation permet généralement de déterminer l'opérateur  $A^\dagger$  à partir des éléments de matrice de  $A$  pour des états  $|\varphi\rangle$  et  $|\psi\rangle$  quelconques.

L'adjoint d'un opérateur possède des propriétés importantes qui ressemblent aux propriétés des matrices adjointes,

$$(A^\dagger)^\dagger = A, \quad (2.42)$$

$$(\lambda A)^\dagger = \lambda^* A^\dagger, \quad (2.43)$$

$$(A + B)^\dagger = A^\dagger + B^\dagger, \quad (2.44)$$

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger, \quad (2.45)$$

$$[A, B]^\dagger = [B^\dagger, A^\dagger] = -[A^\dagger, B^\dagger]. \quad (2.46)$$

Ces propriétés se démontrent facilement à partir de (2.41). Par exemple, pour tout  $|\varphi\rangle$  et  $|\psi\rangle$ , on a

$$\begin{aligned} \langle \psi | (AB)^\dagger | \varphi \rangle &= \langle \varphi | AB | \psi \rangle^* \\ &= [\langle \varphi | A(B|\psi) \rangle]^* \\ &= (\langle \psi | B^\dagger) A^\dagger | \varphi \rangle \\ &= \langle \psi | B^\dagger A^\dagger | \varphi \rangle, \end{aligned}$$

où nous avons aussi utilisé (2.40).

Ces règles permettent de calculer aisément l'adjoint de différents opérateurs rencontrés au chapitre 1. Sachant que  $\mathbf{r}^\dagger = \mathbf{r}$  et  $\mathbf{p}^\dagger = \mathbf{p}$  (voir le §2.4.4), (2.45) conduit à la relation

$$(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})^\dagger = \mathbf{p}^\dagger \cdot \mathbf{r}^\dagger = \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}$$

utilisée à l'annexe 1A. De même, (2.44) et (2.45) donnent

$$\begin{aligned} L_z^\dagger &= (xp_y - yp_x)^\dagger \\ &= (xp_y)^\dagger - (yp_x)^\dagger \\ &= p_y^\dagger x^\dagger - p_x^\dagger y^\dagger \\ &= p_y x - y p_x \\ &= L_z \end{aligned}$$

en utilisant la définition (1.13).

## 2.2.6 Opérateurs hermitiques

Un opérateur est *hermitique* s'il est égal à son adjoint

$$A^\dagger = A. \quad (2.47)$$

Remarquons que l'égalité (2.47) n'a de sens que si  $A^\dagger$  et  $A$  sont tous deux définis soit dans  $\mathcal{E}$ , soit dans  $\mathcal{E}^*$ . De (2.41), on déduit

$$\langle \psi | A | \varphi \rangle = \langle \varphi | A | \psi \rangle^* . \quad (2.48)$$

La vérification de (2.48) pour tout  $|\varphi\rangle$  et tout  $|\psi\rangle$  est une manière utile de démontrer que  $A$  est hermitique. En fait, on peut démontrer que  $A$  est hermitique si

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle^* \quad (2.49)$$

est vérifié pour tout  $|\psi\rangle$ . Dans de nombreux cas, pour démontrer qu'un opérateur est hermitique, il suffit d'utiliser les relations (2.43) à (2.46).

On démontre facilement les propriétés suivantes :

*La somme d'un opérateur et de son adjoint est hermitique.*

*La somme de deux opérateurs hermitiques est hermitique.*

*Le produit de deux opérateurs hermitiques est hermitique si et seulement si ces opérateurs commutent.*

Ces propriétés ressemblent aux propriétés des matrices hermitiques.

La première de ces propriétés et

$$\left( \frac{1}{r} \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} \right)^\dagger = (\mathbf{p}^\dagger \cdot \mathbf{r}^\dagger) \frac{1}{r^\dagger} = \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} \frac{1}{r}$$

permettent de démontrer que l'opérateur  $p_r$  défini en (1.14) est hermitique.

Une autre notion utile, celle d'*opérateur unitaire*, est définie à l'annexe 2B.

## 2.2.7 Notations de Dirac et conjugaison hermitique

Les notations que nous avons introduites progressivement sont dues à Dirac. Elles permettent d'obtenir un formalisme d'une grande simplicité. Nous allons voir qu'une règle simple permet de résumer un grand nombre de formules.

Nous avons rencontré plusieurs fois la notion de conjugué hermitique (§2.1.5 et 2.2.5). Résumons ces propriétés dans le tableau 2.1.

TABLE 2.1 – Conjugués hermitiques.

Notion		Conjugué	
Scalaire	$\lambda$	Conjugué	$\lambda^*$
Ket	$ \psi\rangle$	Bra	$\langle \psi  $
Bra	$\langle \varphi  $	Ket	$ \varphi\rangle$
Opérateur	$A$	Adjoint	$A^\dagger$

En plus de ces expressions simples, nous avons aussi rencontré les conjugués hermitiques d'expressions plus compliquées telles que  $A|\psi\rangle$ ,  $\langle \varphi | A | \psi \rangle$ ,  $AB$ , etc... Toutes ces

opérations de conjugaison hermitique se résument au moyen d'une règle unique très simple, appelée *règle de Dirac*.

*Le conjugué hermitique d'une expression s'obtient en remplaçant les constantes par leurs complexes conjuguées, les bras par les kets correspondants et vice versa, les opérateurs par leurs adjoints, et en inversant l'ordre des facteurs.*

On peut vérifier que cette règle résume les équations (2.5), (2.6) et (2.7), (2.2) et (2.18), (2.19), (2.20), (2.39) et (2.40), (2.41), (2.43), (2.45), etc ... Par exemple, la formule (2.41) exprime que le conjugué hermitique du scalaire  $\langle \varphi | A | \psi \rangle$  est, en appliquant la règle,  $\langle \psi | A^\dagger | \varphi \rangle$  formé des conjugués hermitiques respectifs  $\langle \psi |$ ,  $A^\dagger$  et  $| \varphi \rangle$  de  $| \psi \rangle$ ,  $A$  et  $\langle \varphi |$ .

Exemple 1 :

L'expression  $|u\rangle\langle v|$  représente un opérateur car elle transforme un ket en un ket,

$$(|u\rangle\langle v|)|\psi\rangle = |u\rangle\langle v|\psi\rangle.$$

Cet opérateur transforme le ket  $|\psi\rangle$  en le ket  $|u\rangle$  multiplié par  $\langle v|\psi\rangle$ . D'après la règle de Dirac, l'adjoint de cet opérateur est

$$(|u\rangle\langle v|)^\dagger = |v\rangle\langle u|.$$

On peut vérifier facilement en utilisant (2.41) que ce résultat est correct.

Exemple 2 :

L'expression  $\lambda\langle \varphi | A | \chi \rangle \langle \psi |$  est un bra. Son hermitique conjugué est donné par

$$(\lambda\langle \varphi | A | \chi \rangle \langle \psi |)^\dagger = |\psi\rangle\langle \chi | A^\dagger | \varphi \rangle \lambda^*$$

qui est un ket. Notons que l'emplacement du facteur  $\lambda^*$  n'a pas d'importance.

La notation de Dirac est d'une grande souplesse car bras et kets peuvent être manipulés séparément ou regroupés en scalaires ou en opérateurs (comme dans l'exemple 1). Chaque expression composée peut donner lieu à plusieurs lectures selon la façon dont les éléments sont associés. Dans l'expression du bra de l'exemple 2, on peut voir les scalaires  $\lambda$  et  $\langle \varphi | A | \chi \rangle$  multipliant le bra  $\langle \psi |$ , ou les opérateurs  $A$  et  $|\chi\rangle\langle \psi|$  agissant sur le bra  $\langle \varphi |$  multiplié par le scalaire  $\lambda$ .

## 2.3 Bases et représentations

### 2.3.1 Base discrète

Considérons un ensemble de kets orthonormés  $\{|u_i\rangle\}$ , tels que

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.50)$$

Un ensemble orthonormé peut toujours être construit à partir d'un ensemble de kets linéairement indépendants en utilisant l'algorithme de Gram-Schmidt. Si tous les kets

ne sont pas linéairement indépendants, on peut toujours construire un sous-ensemble libre par élimination.

L'ensemble orthonormé  $\{|u_i\rangle\}$  constitue une *base* si un ket *arbitraire*  $|\psi\rangle$  peut être développé sous la forme

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle. \quad (2.51)$$

Ce développement est unique et les coefficients  $c_i$ , appelés *coefficients de Fourier*, sont donnés en utilisant (2.50) par

$$c_i = \langle u_i | \psi \rangle. \quad (2.52)$$

Introduisons (2.52) dans (2.51). On obtient successivement pour tout  $|\psi\rangle$ ,

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_i |u_i\rangle \langle u_i | \psi \rangle \\ &= \left( \sum_i |u_i\rangle \langle u_i| \right) |\psi\rangle. \end{aligned}$$

L'opérateur entre parenthèses est donc l'opérateur identité (noté 1) qui fait correspondre tout ket à lui-même. On obtient la *relation de fermeture*

$$\sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = 1. \quad (2.53)$$

Les relations (2.50) et (2.53) définissent une *base discrète*. La relation de fermeture exprime le fait que tout ket peut être développé sur la base  $\{|u_i\rangle\}$ . Il en est d'ailleurs de même pour tout bra,

$$\langle \varphi | = \sum_i \langle \varphi | u_i \rangle \langle u_i |, \quad (2.54)$$

en appliquant l'opérateur identité à  $\langle \varphi |$ . Nous considérons que des bases qui ne diffèrent que par l'ordre des vecteurs et/ou par une phase dans la définition de ces vecteurs ne sont en fait qu'une seule et même base. En effet, une différence d'ordre ou une différence de phase ne modifient ni (2.50), ni (2.53). Des exemples de relations de fermeture dans l'espace des fonctions d'onde sont donnés, pour des bases discrètes, par les équations (1.30), (1.60) et (1.62).

### 2.3.2 Projecteurs

L'expression (2.53) comporte une somme (finie ou infinie) d'opérateurs

$$P_i = |u_i\rangle \langle u_i|. \quad (2.55)$$

Avec la règle de Dirac, on vérifie qu'ils sont hermitiques

$$P_i^\dagger = P_i. \quad (2.56)$$

Ces opérateurs sont appelés des *projecteurs* car ils vérifient la propriété

$$P_i^2 = P_i. \quad (2.57)$$

En effet, d'après (2.50), les  $|u_i\rangle$  sont normés et on a

$$P_i^2 = |u_i\rangle\langle u_i|u_i\rangle\langle u_i| = |u_i\rangle\langle u_i| = P_i.$$

L'appellation "projecteur" est due au fait que  $P_i$  transforme un ket  $|\psi\rangle$  en un ket proportionnel à  $|u_i\rangle$ ,

$$P_i|\psi\rangle = |u_i\rangle\langle u_i|\psi\rangle = \langle u_i|\psi\rangle|u_i\rangle.$$

Comme le montre schématiquement la figure 2.3, le ket  $|\psi\rangle$  est projeté sur  $|u_i\rangle$ . On

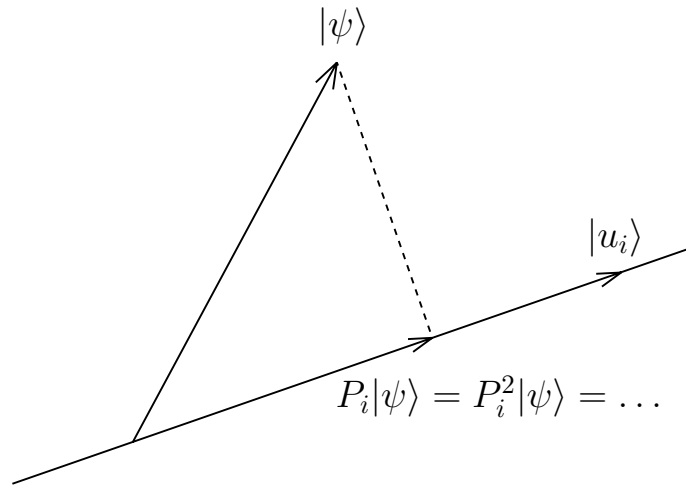


FIGURE 2.3 – Représentation schématique de l'action d'un projecteur  $P_i$ .

observe que si le ket  $P_i|\psi\rangle$  est projeté sur  $|u_i\rangle$ , il n'est pas modifié en accord avec la définition (2.57).

### 2.3.3 Représentation dans une base discrète

Lorsqu'on travaille dans un espace vectoriel, il est intéressant d'introduire une base car on remplace une manipulation de vecteurs par une manipulation de scalaires. Ces scalaires sont les composantes du vecteur dans la base considérée. D'après (2.51) et (2.52), nous voyons que le ket  $|\psi\rangle$  peut être représenté par une matrice colonne

$$|\psi\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle u_1|\psi\rangle \\ \langle u_2|\psi\rangle \\ \langle u_3|\psi\rangle \\ \vdots \end{pmatrix}.$$

Cette matrice peut comporter une infinité d'éléments.



De même, un bra peut être représenté par une matrice ligne. En effet, soit un ket

$$|\varphi\rangle = \sum_i b_i |u_i\rangle. \quad (2.58)$$

Le bra correspondant est donné par

$$\langle\varphi| = \sum_i b_i^* \langle u_i| \quad (2.59)$$

et sa représentation est

$$\langle\varphi| \rightarrow ( b_1^* \quad b_2^* \quad b_3^* \quad \cdots ) = ( \langle\varphi|u_1\rangle \quad \langle\varphi|u_2\rangle \quad \langle\varphi|u_3\rangle \quad \cdots ).$$

Dans cette représentation, le produit scalaire  $\langle\varphi|\psi\rangle$  est donné par

$$\begin{aligned} \langle\varphi|\psi\rangle &= \sum_i \langle\varphi|u_i\rangle \langle u_i|\psi\rangle = \sum_i b_i^* c_i \\ &= ( b_1^* \quad b_2^* \quad b_3^* \quad \cdots ) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

où l'on retrouve la règle habituelle du produit matriciel.

Un opérateur  $A$  est représenté par une matrice carrée (qui peut être de dimension infinie) dont les éléments sont

$$A_{ij} = \langle u_i|A|u_j\rangle.$$

C'est de cette expression que provient l'appellation "élément de matrice" introduite au §2.2.4 [éqs. (2.33) et (2.34)]. Considérons le développement du ket  $A|\psi\rangle$

$$A|\psi\rangle = \sum_i a_i |u_i\rangle.$$

Les coefficients  $a_i$  sont donnés par

$$\begin{aligned} a_i &= \langle u_i|A|\psi\rangle \\ &= \sum_j \langle u_i|A|u_j\rangle \langle u_j|\psi\rangle \\ &= \sum_j A_{ij} c_j \end{aligned}$$

ou, sous forme matricielle

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & \cdots \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix}.$$

La représentation matricielle de l'adjoint de  $A$  est donnée par la matrice adjointe de la représentation de  $A$ ,

$$(A^\dagger)_{ij} = \langle u_i | A^\dagger | u_j \rangle = \langle u_j | A | u_i \rangle^* = A_{ji}^*,$$

où nous avons utilisé (2.41) ou, plus simplement, la règle de conjugaison hermitique. Un opérateur hermitique est représenté par une matrice hermitique qui vérifie

$$A_{ij} = A_{ji}^*.$$

### 2.3.4 Base continue

Considérons un ensemble de vecteurs indépendants  $\{|w_\alpha\rangle\}$  qui dépendent d'un indice réel  $\alpha$ . Ces vecteurs sont orthogonaux mais ne peuvent être normés car  $|w_\alpha\rangle \notin \mathcal{E}$ . Ils vérifient néanmoins une relation d'orthogonalité

$$\langle w_\alpha | w_{\alpha'} \rangle = \delta(\alpha - \alpha'). \quad (2.60)$$

La relation (2.60) définit aussi une normalisation des vecteurs  $|w_\alpha\rangle$  par l'intermédiaire de la définition de la distribution de Dirac apparaissant dans le membre de droite.

Parallèlement à ce que nous avons vu au §2.3.1, l'ensemble  $\{|w_\alpha\rangle\}$  constitue une *base continue* si un ket arbitraire peut être développé sous la forme

$$|\psi\rangle = \int d\alpha c(\alpha) |w_\alpha\rangle \quad (2.61)$$

avec le coefficient de Fourier

$$c(\alpha) = \langle w_\alpha | \psi \rangle. \quad (2.62)$$

Ces relations impliquent la relation de fermeture

$$\int d\alpha |w_\alpha\rangle \langle w_\alpha| = 1. \quad (2.63)$$

Un exemple de relation de fermeture impliquant une *base mixte* (discrète et continue) est donné par les équations (1.66) et (1.67).

### 2.3.5 Représentation dans une base continue

L'équation (2.62) montre que le coefficient de Fourier est la fonction  $c(\alpha)$  de la variable  $\alpha$ . La représentation du bra correspondant sera la fonction complexe conjuguée  $c^*(\alpha)$ . Nous obtenons ici une analogie frappante avec la notion de fonction d'onde. Cette idée sera développée au paragraphe suivant.

Un opérateur  $A$  est représenté par

$$A(\alpha, \alpha') = \langle w_\alpha | A | w_{\alpha'} \rangle.$$

La fonction  $a(\alpha)$  associée au développement du ket  $A|\psi\rangle$

$$A|\psi\rangle = \int d\alpha a(\alpha) |w_\alpha\rangle$$

est donnée par la transformation intégrale

$$a(\alpha) = \int d\alpha' A(\alpha, \alpha') c(\alpha')$$

à partir de  $c(\alpha)$ .

### 2.3.6 Représentation $|\mathbf{r}\rangle$

Intéressons-nous à une base  $\{|\mathbf{r}\rangle\}$  dépendant d'un indice vectoriel  $\mathbf{r}$  ( $\in \mathbb{R}^3$ ). Elle vérifie les relations

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.64)$$

et

$$\int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| = 1 \quad (2.65)$$

qui généralisent (2.60) et (2.63) pour  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ . D'après (2.64), les kets  $|\mathbf{r}\rangle$  ne sont pas physiques.

Pour définir cette base, nous allons considérer le développement d'un ket  $|\psi\rangle$

$$|\psi\rangle = \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \psi(\mathbf{r}) \quad (2.66)$$

et d'un bra  $\langle \varphi |$

$$\langle \varphi | = \int d\mathbf{r} \langle \varphi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | = \int d\mathbf{r} \langle \mathbf{r} | \varphi^*(\mathbf{r}). \quad (2.67)$$

Nous allons interpréter le coefficient de Fourier

$$\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (2.68)$$

comme la *fonction d'onde* d'une particule de coordonnée spatiale  $\mathbf{r}$ . La relation de fermeture (2.65) transforme le produit scalaire dans l'espace des états

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \psi \rangle &= \int d\mathbf{r} \langle \varphi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \\ &= \int d\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.69)$$

en le produit scalaire habituel des fonctions d'onde.

Grâce à l'introduction d'une base  $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ , nous pouvons interpréter une fonction d'onde comme la représentation d'un ket dans cette base. La fonction d'onde est le coefficient de Fourier du ket dans la base  $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ . Les fonctions d'onde correspondent à une représentation particulière du ket. Elles décrivent de façon complète la partie purement spatiale d'un état.

Quelles sont les fonctions (non physiques) associées aux vecteurs de base  $|\mathbf{r}\rangle$  ? Choisissons un vecteur particulier  $|\mathbf{r}'\rangle$  et développons-le

$$|\mathbf{r}'\rangle = \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle.$$

On en déduit

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.70)$$

A la base  $\{|\mathbf{r}\rangle\}$  dans l'espace des états  $\mathcal{E}$ , correspondent les fonctions de Dirac dans l'espace des fonctions d'onde. Ces fonctions ne sont bien entendu pas de carré sommable. Elles ne sont pas physiques. Elles correspondraient à des particules dont la localisation est parfaitement connue.

### 2.3.7 Représentation $|\mathbf{p}\rangle$

Comme  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ , il n'y a pas de différence entre ces vecteurs si  $\hbar = 1$ . Définissons les kets  $|\mathbf{k}\rangle$  en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  par

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.71)$$

La base dépend de l'indice vectoriel  $\mathbf{k}$  et les fonctions correspondantes, les *ondes planes*, ne sont pas de carré sommable.

Les états  $|\mathbf{k}\rangle$  vérifient une relation d'orthogonalité généralisée

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \int d\mathbf{r} \langle \mathbf{k} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}' \rangle = (2\pi)^{-3} \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}.$$

De la représentation intégrale

$$\delta(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3} \int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{k}, \quad (2.72)$$

on déduit donc

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (2.73)$$

Pour montrer que les états  $|\mathbf{k}\rangle$  constituent une base, il nous reste à établir la relation de fermeture

$$\int d\mathbf{k} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| = 1. \quad (2.74)$$

Pour prouver cette relation, montrons qu'elle est vérifiée pour un élément de matrice entre des états  $|\mathbf{r}\rangle$  et  $|\mathbf{r}'\rangle$  quelconques. On obtient

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{k} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \mathbf{r}' \rangle &= (2\pi)^{-3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ &= \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle \end{aligned}$$

en utilisant à nouveau (2.72).

Une composante d'un ket  $|\psi\rangle$  en représentation  $|\mathbf{k}\rangle$  est donnée par

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | \psi \rangle &= \int d\mathbf{r} \langle \mathbf{k} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \\ &= (2\pi)^{-3/2} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle. \end{aligned}$$

C'est donc la transformée de Fourier de la fonction d'onde  $\langle \mathbf{r} | \psi \rangle$ . Le passage d'une base à l'autre se fait facilement avec les relations de fermeture (2.65) et (2.74).

## 2.4 Observables

### 2.4.1 Valeurs propres et vecteurs propres

Un *vecteur propre* de  $A$  est un ket  $|\psi\rangle$  non nul tel que  $A|\psi\rangle$  est proportionnel à  $|\psi\rangle$ ,

$$A|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle. \quad (2.75)$$

Ce ket peut être généralisé. Le facteur de proportionnalité  $\lambda$  est la *valeur propre* correspondante. Si un seul vecteur propre (à un facteur multiplicatif près) est associé à une valeur propre  $\lambda$ , celle-ci est *non dégénérée*. Le *sous-espace propre* engendré par les vecteurs propres correspondant à  $\lambda$  est de dimension 1. Sinon, la valeur propre est *dégénérée*. La dimension du sous-espace propre, le nombre de vecteurs propres linéairement indépendants associés à la valeur propre, est son *degré de dégénérescence*, ou sa *dégénérescence*. Ce degré peut être fini ou infini.

L'ensemble des valeurs propres d'un opérateur est appelé son *spectre*. Les valeurs propres correspondant à des vecteurs propres de norme finie appartiennent au spectre *discret*. Elles sont en nombre fini ou dénombrables. Les valeurs propres dont les vecteurs propres ne sont pas physiques appartiennent au spectre *continu*. Elles ne sont pas dénombrables.

Nous avons vu plusieurs exemples de valeurs propres et de vecteurs propres au chapitre 1. Le spectre de  $L^2$  est purement discret (§1.3.1). Le degré de dégénérescence d'une valeur propre  $l(l+1)$  est  $2l+1$ . Le spectre de  $L_z$  est aussi discret. Le degré de dégénérescence des valeurs propres  $m$  est infini. Le spectre de l'hamiltonien correspondant à un potentiel non confinant comporte une partie discrète et une partie continue (§1.5.4).

La recherche des valeurs propres et des vecteurs propres d'un opérateur est expliquée à l'annexe 2C.

## 2.4.2 Propriétés des opérateurs hermitiques

Les opérateurs hermitiques possèdent deux propriétés importantes dont la démonstration est particulièrement simple quand on utilise la règle de Dirac.

**Théorème 2.1 :** *Les valeurs propres d'un opérateur hermitique  $A$  sont réelles.*

En effet, écrivons (2.75) pour un ket  $|\psi\rangle$  normé sous la forme

$$\lambda = \langle \psi | A | \psi \rangle.$$

Prenons le conjugué hermitique des deux membres de cette expression

$$\lambda^* = \langle \psi | A^\dagger | \psi \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle = \lambda$$

en utilisant la définition (2.47).

**Théorème 2.2 :** *Les vecteurs propres correspondant à des valeurs propres différentes d'un opérateur hermitique  $A$  sont orthogonaux.*

Considérons deux valeurs propres  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  et les vecteurs propres correspondants  $|\psi_1\rangle$  et  $|\psi_2\rangle$ ,

$$\begin{aligned} A|\psi_1\rangle &= \lambda_1|\psi_1\rangle, \\ A|\psi_2\rangle &= \lambda_2|\psi_2\rangle. \end{aligned}$$

Projetons la première de ces équations sur  $\langle \psi_2 |$  et le conjugué hermitique de la deuxième sur  $|\psi_1\rangle$ . Il vient en utilisant (2.47) et le théorème 2.1,

$$\begin{aligned} \langle \psi_2 | A | \psi_1 \rangle &= \lambda_1 \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle, \\ \langle \psi_2 | A | \psi_1 \rangle &= \lambda_2 \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle. \end{aligned}$$

Une soustraction fournit

$$(\lambda_1 - \lambda_2)\langle\psi_2|\psi_1\rangle = 0$$

qui entraîne l'orthogonalité de  $|\psi_1\rangle$  et  $|\psi_2\rangle$  si  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont différents.

Ces théorèmes pourraient aussi être démontrés en se plaçant dans une base discrète  $\{|u_i\rangle\}$  et en utilisant les propriétés analogues des matrices hermitiques.

### 2.4.3 Définition d'une observable

Une *observable* est un opérateur hermitique dont un système orthonormé de vecteurs propres forme une base de l'espace des états.

Supposons d'abord que le spectre de l'observable  $A$  est purement discret. Appelons  $a_n$  ses valeurs propres,  $g_n$  leur dégénérescence et  $|\psi_n^i\rangle$  ( $i = 1, \dots, g_n$ ) les vecteurs propres correspondants

$$A|\psi_n^i\rangle = a_n|\psi_n^i\rangle. \quad (2.76)$$

D'après le théorème 2.2, les états propres  $|\psi_n^i\rangle$  correspondant à des valeurs différentes du nombre quantique  $n$  sont orthogonaux. L'algorithme de Gram-Schmidt permet pour une valeur propre dégénérée  $a_n$  de construire un ensemble de vecteurs propres orthonormés, c'est-à-dire une base orthonormée pour le sous-espace propre de  $a_n$ . On peut donc toujours s'arranger pour avoir

$$\langle\psi_n^i|\psi_{n'}^{i'}\rangle = \delta_{nn'}\delta_{ii'}. \quad (2.77)$$

L'opérateur hermitique  $A$  sera donc une observable si la relation de fermeture

$$\sum_n \sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle\langle\psi_n^i| = 1 \quad (2.78)$$

est satisfaite [voir l'équation (2.53)].

Dans ce cas, il est possible d'effectuer la *décomposition spectrale* de  $A$  sous la forme

$$A = \sum_n a_n \sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle\langle\psi_n^i|. \quad (2.79)$$

Avec (2.77), on vérifie en effet que le membre de droite de (2.79) possède bien les mêmes valeurs propres et vecteurs propres que  $A$  [éq. (2.76)].

Les équations (2.78) et (2.79) peuvent s'écrire plus simplement en introduisant les opérateurs

$$P_n = \sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle\langle\psi_n^i|. \quad (2.80)$$

On vérifie aisément avec la définition (2.57) que ces opérateurs sont des projecteurs orthogonaux puisque

$$P_n|\psi_{n'}^i\rangle = \delta_{nn'}|\psi_n^i\rangle \quad (2.81)$$

entraîne

$$P_n P_{n'} = \delta_{nn'} P_n. \quad (2.82)$$

Ce sont les projecteurs sur les sous-espaces propres associés aux valeurs propres  $a_n$ . On peut vérifier qu'ils ne dépendent pas de la façon dont les kets orthonormés  $|\psi_n^i\rangle$  sont définis. La relation de fermeture s'écrit

$$\sum_n P_n = 1. \quad (2.83)$$

La décomposition spectrale de  $A$  devient

$$A = \sum_n a_n P_n, \quad (2.84)$$

qui vérifie bien la définition (2.76), d'après (2.81).

Lorsque l'observable possède un spectre continu, les relations (2.76) à (2.79) doivent être généralisées. Nous n'en donnons pas l'expression ici mais un exemple est donné à l'annexe 1C avec le potentiel coulombien attractif. En particulier, la formule (1.67) montre (en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ ) le type de modification qu'il faut apporter à la relation de fermeture (2.78). Des exemples d'observables dont le spectre est purement discret sont fournis par  $L^2$  et par l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique.

Nous allons à présent montrer sur un exemple qu'il existe des opérateurs hermitiques qui ne sont pas des observables. Plaçons-nous en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  et rappelons la forme (1.15) de l'opérateur hermitique d'impulsion radiale

$$p_r = -i \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r.$$

Cet opérateur ne possède ni valeur propre, ni vecteur propre. En effet, résolvons l'équation

$$p_r \psi(r) = \lambda \psi(r)$$

ou

$$\frac{d}{dr}(r\psi) = i\lambda(r\psi).$$

A un facteur multiplicatif près, on obtient pour tout  $\lambda$  la solution

$$\psi(r) = \frac{e^{i\lambda r}}{r}$$

qui n'est jamais bornée à l'origine et n'est donc pas une fonction d'onde, ni une fonction d'onde généralisée qui doit être bornée pour tout  $r$ . On peut vérifier à titre d'exercice que l'opérateur  $p_r^2$  possède, lui, des fonctions propres (généralisées) et donc un spectre continu de valeurs propres.

## 2.4.4 Les observables $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$

Les opérateurs  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{p}$  que nous avons rencontrés au chapitre 1 jouent un rôle fondamental en mécanique quantique. Définissons ces opérateurs dans l'espace des états. Pour éviter toute confusion avec les paramètres  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{p}$  apparaissant dans les bases  $\{|\mathbf{r}\rangle\}$  et  $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ , ces opérateurs seront notés  $\hat{\mathbf{r}}$  et  $\hat{\mathbf{p}}$  dans ce paragraphe et occasionnellement dans la suite. Remarquons cependant que la plupart des auteurs utilisent la même notation pour ces deux notions très différentes.

Pour un ket  $|\psi\rangle$  quelconque, l'opérateur vectoriel  $\hat{\mathbf{r}}$  est défini par

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{r}} | \psi \rangle = \mathbf{r} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle. \quad (2.85)$$

Il correspond en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  à une multiplication par le vecteur  $\mathbf{r}$ . Remarquons qu'en définissant  $\hat{\mathbf{r}}$  en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ , nous le définissons dans  $\mathcal{E}$  et donc pour toute représentation.

Pour un ket  $|\psi\rangle$  quelconque, l'opérateur vectoriel  $\hat{\mathbf{p}}$  est défini par

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle = -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle. \quad (2.86)$$

Il correspond à la définition (1.11) en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ .

Dans l'annexe 2D, il est prouvé que  $\hat{\mathbf{r}}$  et  $\hat{\mathbf{p}}$  sont des observables dont les composantes commutent,

$$[\hat{r}_j, \hat{r}_k] = 0, \quad (2.87)$$

$$[\hat{p}_j, \hat{p}_k] = 0, \quad (2.88)$$

et qui sont conjuguées canoniquement

$$[\hat{r}_j, \hat{p}_k] = i\delta_{jk}. \quad (2.89)$$

( $j, k = x, y, z$ ). De plus, leurs valeurs propres et états propres sont donnés par

$$\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle \quad (2.90)$$

et

$$\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{k}\rangle = \hbar\mathbf{k}|\mathbf{k}\rangle. \quad (2.91)$$

Ces observables et leurs propriétés jouent un rôle important dans la suite.

## 2.5 Ensemble complet d'observables qui commutent

### 2.5.1 Observables qui commutent

Des opérateurs  $A$  et  $B$  commutent quand leur commutateur est nul

$$[A, B] = 0. \quad (2.92)$$

Nous allons démontrer trois théorèmes importants faisant intervenir des opérateurs qui commutent.



**Théorème 2.3 :** *Si deux opérateurs  $A$  et  $B$  commutent et si  $|\psi\rangle$  est vecteur propre de  $A$ , alors  $B|\psi\rangle$  est nul ou est vecteur propre de  $A$  avec la même valeur propre.*

Soit  $A|\psi\rangle = a|\psi\rangle$ , on a

$$A(B|\psi\rangle) = AB|\psi\rangle = BA|\psi\rangle = Ba|\psi\rangle = a(B|\psi\rangle).$$

**Théorème 2.4 (“du commutateur”)** : *Si une observable  $A$  commute avec un opérateur  $B$  et si  $|\psi_1\rangle$  et  $|\psi_2\rangle$  sont des vecteurs propres de  $A$  de valeurs propres différentes, alors*

$$\langle\psi_1|B|\psi_2\rangle = 0. \quad (2.93)$$

En effet, appelons  $a_1$  et  $a_2$  les valeurs propres correspondantes et prenons l’élément de matrice de l’équation (2.92) entre  $|\psi_1\rangle$  et  $|\psi_2\rangle$ ,

$$\begin{aligned} 0 &= \langle\psi_1|[A, B]|\psi_2\rangle \\ &= \langle\psi_1|AB|\psi_2\rangle - \langle\psi_1|BA|\psi_2\rangle \\ &= (a_1 - a_2)\langle\psi_1|B|\psi_2\rangle, \end{aligned}$$

où nous avons utilisé l’hermiticité de  $A$  dans le premier terme et le fait que les valeurs propres sont réelles. L’équation (2.93) découle de  $a_1 \neq a_2$ . Ce théorème simple joue un rôle essentiel dans de nombreuses démonstrations et dans de nombreuses applications.

Une règle simple qui permet de savoir dans quelles circonstances un type d’élément de matrice est nul (comme ici  $a_1 \neq a_2$ ) est appelée une *règle de sélection*.

**Théorème 2.5 (“des observables qui commutent”)** : *Si des observables commutent, il existe une base d’états propres communs à ces observables.*

La démonstration est présentée à l’annexe 2E dans le cas de spectres discrets. Remarquons que la réciproque du théorème 2.5 est vraie : si des observables possèdent une base d’états propres communs, ces observables commutent.

## 2.5.2 Définition

Lorsque plusieurs observables commutent, il existe une base de vecteurs propres communs à ces observables. Parmi toutes les bases possibles, cette base commune présente de nombreux avantages. Lorsqu’on applique un des opérateurs de l’ensemble d’observables qui commutent à un des vecteurs de la base, le résultat est très simple puisque ce vecteur est un vecteur propre de l’observable. Cependant, cette base n’est pas forcément unique. Si elle l’était, elle serait une base privilégiée pour tout problème physique où apparaissent les différentes observables qui commutent.

Un ensemble d’observables qui commutent deux à deux est *complet* si l’ensemble des valeurs propres de ces observables suffit à déterminer un vecteur propre commun unique (à un facteur multiplicatif près). En d’autres termes, un *ensemble complet d’observables qui commutent* (ECOC) possède une base *unique* de vecteurs propres communs.

On note souvent les états propres communs aux opérateurs d’un ECOC  $\{A, B, C, \dots\}$  en notation de Dirac au moyen de leurs valeurs propres

$$|a_{n_a} b_{n_b} c_{n_c} \dots\rangle$$

ou même plus simplement au moyen des nombres quantiques qui les définissent

$$|n_a n_b n_c \dots\rangle.$$

Les nombres quantiques qui apparaissent dans les vecteurs de la base commune sont souvent appelés *bons nombres quantiques*.

Nous avons rencontré plusieurs exemples d'ECOC au chapitre 1. Les observables  $L^2$  et  $L_z$  constituent un ECOC pour l'étude du moment cinétique orbital. Les opérateurs  $H$ ,  $L^2$ ,  $L_z$  et  $\Pi$  constituent un ECOC pour une particule sans spin dans un potentiel central. Les états propres  $|E_{n_r, l} l(l+1) m (-1)^l\rangle$  communs à ces opérateurs peuvent être notés plus simplement

$$|n_r l m\rangle.$$

Leur expression en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  est donnée par (1.56) et (1B.7) pour l'oscillateur harmonique et par (1.56) et (1C.9) pour le potentiel coulombien attractif. Remarquons que la parité  $(-1)^l$  n'est pas indispensable dans cette notation. Les opérateurs  $H$ ,  $L^2$  et  $L_z$  constituent déjà un ECOC.

### 2.5.3 ECOC minimal

Comme nous venons de le voir sur un exemple, il peut arriver que certaines observables qui commutent avec toutes les autres ne soient pas indispensables pour former un ECOC.

Un ECOC est *minimal* s'il cesse d'être un ECOC quand on enlève n'importe quelle observable. Dans le cas contraire, il est *non minimal*. Nous verrons dans les applications qu'il est intéressant de connaître le plus grand nombre possible d'opérateurs qui appartiennent à un ECOC. Nous ne nous limiterons donc en général pas à rechercher seulement des ECOC minimaux. Cependant, il est toujours utile de connaître un ECOC minimal pour un ECOC donné.

Propriété : Si  $\{A, B, C\}$  est un ECOC dont  $\{A, B\}$  est l'ECOC minimal, les états propres communs à  $A$  et  $B$  sont automatiquement états propres de  $C$ .

Ces états possèdent donc un bon nombre quantique supplémentaire qui peut s'avérer très utile en pratique. Par exemple, si un opérateur  $D$  commute avec  $C$  mais pas avec  $A$ , le théorème du commutateur (§2.5.1) peut fournir des règles de sélection sur ce nombre quantique.

Au §1.5.2, nous avons vu les propriétés du spectre lié d'un potentiel central "quelconque". Dans ce cas,  $\{H, L^2, L_z\}$  est un ECOC. La figure 1.3 montre que les nombres quantiques  $n_r$  et  $m$  suffisent à caractériser complètement un état. Donc,  $\{H, L_z\}$  est l'ECOC minimal. Un état propre commun à  $H$  et  $L_z$  est automatiquement état propre de  $L^2$  pour un potentiel "quelconque". De même, la parité appartient à l'ECOC  $\{H, L^2, L_z, \Pi\}$  (§1.6) mais n'appartient pas non plus à l'ECOC minimal. Une fonction d'onde est donc automatiquement soit paire, soit impaire.

Les figures 1B.1 et 1C.1 montrent que  $\{H, L_z\}$  n'est pas un ECOC pour les deux potentiels particuliers étudiés aux annexes 1B et 1C. Dans ces deux cas-là,  $\{H, L^2, L_z\}$  est un ECOC et cet ECOC est minimal.

## 2.5.4 Deux remarques importantes

*Un même problème peut posséder plusieurs ECOC (même minimaux) distincts.* Dans le cas de l'oscillateur harmonique par exemple, les observables  $H$ ,  $L^2$  et  $L_x$  constituent également un ECOC. Les deux ECOC  $\{H, L^2, L_x\}$  et  $\{H, L^2, L_z\}$  sont équivalents à une rotation près. Nous verrons au chapitre 5 que l'oscillateur harmonique à trois dimensions possède encore d'autres ECOC qui eux sont nettement plus différents (§5.3).

*La notion d'ECOC est une notion mathématique et non physique.* Elle n'a pas de sens physique absolu. L'hamiltonien avec lequel on étudie un problème physique donné est souvent une approximation qu'une amélioration de la précision des mesures nous obligera à remettre en cause. La notion d'ECOC devra évoluer avec cette remise en cause. Dans certaines méthodes d'approximation (chapitre 7), nous travaillerons simultanément avec un hamiltonien et une de ses approximations et il y aura donc au moins deux ECOC fort différents qui joueront un rôle dans l'étude du problème.

Par exemple, nous avons étudié le potentiel coulombien attractif dans PQS et à l'annexe 1C. Cette étude fournit une première approximation du spectre d'un atome d'hydrogène. L'introduction du spin oblige à agrandir l'ECOC  $\{H, L^2, L_z\}$ . L'existence d'un petit terme spin-orbite dans un hamiltonien plus réaliste de cet atome d'hydrogène oblige à redéfinir complètement un nouvel ECOC pour ce problème (§6.4.1).

## Annexe 2A: Correspondance entre les opérateurs de $\mathcal{E}$ et de $\mathcal{E}^*$

Dans cette annexe est démontrée l'existence d'un opérateur agissant dans l'espace des bras  $\mathcal{E}^*$  associé à tout opérateur agissant dans l'espace des kets  $\mathcal{E}$ .

D'après les propriétés de linéarité (2.22) et (2.6), l'expression (2.33) définit une forme linéaire appliquée à  $|\psi\rangle$ . Appelons-la  $\langle\varphi_A|$ ,

$$\langle\varphi_A|\psi\rangle = \langle\varphi|(A|\psi\rangle) \quad \forall|\psi\rangle. \quad (2A.1)$$

A tout bra  $\langle\varphi|$ , (2A.1) fait correspondre un bra  $\langle\varphi_A|$ . Il existe donc un opérateur agissant dans  $\mathcal{E}^*$  que nous appelons provisoirement  $A'$  et que nous notons

$$\langle\varphi_A| = \langle\varphi|A' \quad (2A.2)$$

en écrivant l'opérateur dans l'espace des bras à *droite* du bra sur lequel il agit.

L'opérateur  $A'$  est un opérateur linéaire de l'espace des bras. En effet, considérons une combinaison linéaire de deux bras  $\langle\varphi_1|$  et  $\langle\varphi_2|$

$$\langle\varphi| = \lambda_1\langle\varphi_1| + \lambda_2\langle\varphi_2|.$$

On a

$$\langle\varphi|A' = \lambda_1\langle\varphi_1|A' + \lambda_2\langle\varphi_2|A' \quad (2A.3)$$

puisque (2A.1) et (2.25) montrent que

$$\begin{aligned} (\langle\varphi|A')|\psi\rangle &= \langle\varphi|(A|\psi\rangle) \\ &= \lambda_1\langle\varphi_1|(A|\psi\rangle) + \lambda_2\langle\varphi_2|(A|\psi\rangle) \\ &= \lambda_1(\langle\varphi_1|A')|\psi\rangle + \lambda_2(\langle\varphi_2|A')|\psi\rangle \end{aligned}$$

pour tout  $|\psi\rangle$ . L'expression  $\langle\varphi|(A|\psi\rangle)$  [éq. (2.33)] définit implicitement un opérateur linéaire agissant dans l'espace des bras.

Inversément, un opérateur  $A'$  agissant dans l'espace  $\mathcal{E}^*$  nous permet de définir un opérateur dans  $\mathcal{E}$  puisque le produit scalaire

$$(\langle\varphi|A')|\psi\rangle = \langle\varphi|\psi_A\rangle \quad (2A.4)$$

est antilinéaire en  $\langle\varphi|$  et définit un ket  $|\psi_A\rangle$  pour tout ket  $|\psi\rangle$ . Comme (2A.1) et (2.25) sont valables pour tous  $|\varphi\rangle$  et  $|\psi\rangle$ , on a

$$|\psi_A\rangle = A|\psi\rangle \quad (2A.5)$$

comme on pouvait s'y attendre. On montre que cet opérateur est linéaire.

Il est donc utile de changer le nom de  $A'$  en  $A$  pour pouvoir simplifier au maximum la notation, sans risque de confusion.

## Annexe 2B: Opérateurs unitaires

Un opérateur  $A$  est dit *isométrique* si

$$A^\dagger A = 1, \quad (2B.1)$$

où 1 représente l'opérateur identité. Les opérateurs isométriques transforment des kets  $|\varphi\rangle$  et  $|\psi\rangle$  en des kets  $A|\varphi\rangle$  et  $A|\psi\rangle$  en conservant le produit scalaire,

$$\langle\varphi|A^\dagger A|\psi\rangle = \langle\varphi|\psi\rangle \quad (2B.2)$$

quels que soient  $|\varphi\rangle$  et  $|\psi\rangle$ .

Un opérateur  $U$  est *unitaire* si

$$U^\dagger U = U U^\dagger = 1. \quad (2B.3)$$

La relation (2B.3) exprime que l'opérateur  $U$  possède un inverse

$$U^{-1} = U^\dagger. \quad (2B.4)$$

Un opérateur unitaire est donc un opérateur isométrique qui possède un inverse. L'inverse d'un opérateur unitaire est égal à son adjoint.

Un produit d'opérateurs isométriques est isométrique. Un produit d'opérateurs unitaires est unitaire. En effet, si  $U_1$  et  $U_2$  sont unitaires (ou isométriques), on a successivement en utilisant (2.45) et (2B.3) (ou (2B.1))

$$(U_1 U_2)^\dagger (U_1 U_2) = U_2^\dagger U_1^\dagger U_1 U_2 = U_2^\dagger U_2 = 1$$

et ainsi de suite.

Un opérateur unitaire peut être écrit sous la forme

$$U = e^{iH}, \quad (2B.5)$$

où  $H$  est hermitique. Rappelons que l'exponentielle d'un opérateur  $A$  est définie par la série

$$e^A = 1 + \frac{A}{1!} + \frac{A^2}{2!} + \cdots + \frac{A^n}{n!} + \cdots \quad (2B.6)$$

La définition (2B.6) permet de démontrer la relation

$$(e^A)^\dagger = e^{A^\dagger}, \quad (2B.7)$$

Comme (2B.6) entraîne aussi  $e^A e^{-A} = 1$ ,  $U$  dans (2B.5) est bien unitaire.

## Annexe 2C: Détermination des valeurs et des vecteurs propres d'un opérateur

Le calcul des valeurs propres et des vecteurs propres d'un opérateur se fait le plus souvent en se plaçant dans une certaine représentation. Choisissons une base discrète  $\{|u_i\rangle\}$ . La relation de fermeture (2.53) permet d'écrire

$$|\psi\rangle = \sum_j |u_j\rangle \langle u_j|\psi\rangle.$$

Introduisons ce développement dans (2.75) et projetons l'équation sur  $\langle u_i|$ . On obtient pour tout  $i$

$$\sum_j \langle u_i|A|u_j\rangle \langle u_j|\psi\rangle = \lambda \langle u_i|\psi\rangle$$

ou

$$\sum_j (\langle u_i|A|u_j\rangle - \lambda \delta_{ij}) \langle u_j|\psi\rangle = 0. \quad (2C.1)$$

La solution triviale de ce système linéaire homogène ne fournit pas de vecteur propre. Les solutions acceptables doivent correspondre à

$$\det (\langle u_i|A|u_j\rangle - \lambda \delta_{ij}) = 0. \quad (2C.2)$$

Lorsque ce déterminant (qui peut être de dimension infinie) est nul, le système (2C.1) est compatible. Les solutions de l'équation caractéristique (2C.2) fournissent les valeurs propres de  $A$ . Pour chaque  $\lambda$ , la ou les solutions du système (2C.1) fournissent les composantes du ou des vecteurs propres correspondants dans la base  $\{|u_i\rangle\}$ .

La recherche des valeurs propres et des vecteurs propres est donc ramenée à un problème matriciel. En fait, l'équation caractéristique (2C.2) exprime que les valeurs propres de  $A$  sont aussi valeurs propres de la matrice d'éléments  $\langle u_i|A|u_j\rangle$  qui représente  $A$  dans la représentation choisie. De même, le système (2C.1) n'est rien d'autre que le système qui fournit les vecteurs propres de cette matrice. Bien qu'on soit ramené à un problème d'algèbre, ce problème reste souvent compliqué si les matrices sont de dimension infinie. Dans ce cas, une base  $\{|u_i\rangle\}$  conduisant à une structure en blocs s'avérerait très utile.

Pour une base continue  $\{|w_\alpha\rangle\}$ , le système linéaire (2C.1) est remplacé par

$$\int d\alpha' \langle w_\alpha|A|w_{\alpha'}\rangle \langle w_{\alpha'}|\psi\rangle = \lambda \langle w_\alpha|\psi\rangle. \quad (2C.3)$$

Les fonctions  $\langle w_\alpha|\psi\rangle$ , qui dépendent de la variable  $\alpha$ , sont solutions d'une équation intégrale aux valeurs propres. En fait, pour certains opérateurs  $A$  (comme la plupart des hamiltoniens rencontrés dans les applications simples), l'équation (2C.3) se réduit à une équation intégrale-différentielle ou même plus simplement à une équation différentielle. Nous en verrons un exemple avec l'équation de Schrödinger au chapitre 3.

## Annexe 2D: Observables $\hat{\mathbf{r}}$ et $\hat{\mathbf{p}}$

### 2D.1 Observable $\hat{\mathbf{r}}$

Pour un ket  $|\psi\rangle$  quelconque, l'opérateur vectoriel  $\hat{\mathbf{r}}$  est défini par  $\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{r}} | \psi \rangle = \mathbf{r} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$  [éq. (2.85)]. A partir de cette définition, on démontre les propriétés suivantes :

1. *Les composantes de  $\hat{\mathbf{r}}$  commutent,*

$$[\hat{r}_j, \hat{r}_k] = 0 \quad (2D.1)$$

(voir la démonstration du point 2 du paragraphe suivant).

2. *Les kets généralisés  $|\mathbf{r}\rangle$  sont les états propres de  $\hat{\mathbf{r}}$ .*

Choisissons un vecteur  $|\mathbf{r}'\rangle$  quelconque. Pour tout  $|\mathbf{r}\rangle$ , on peut écrire

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{r}' \rangle = \mathbf{r} \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \mathbf{r}' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \mathbf{r}' \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle,$$

en utilisant (2.85) et (2.64). Comme la propriété est vraie pour tout vecteur de la base, on en déduit

$$\hat{\mathbf{r}} |\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle. \quad (2D.2)$$

3. *L'opérateur  $\hat{\mathbf{r}}$  est hermitique,*

$$\hat{\mathbf{r}}^\dagger = \hat{\mathbf{r}}. \quad (2D.3)$$

En effet, avec (2.65) et (2.90), on obtient successivement

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \hat{\mathbf{r}} | \psi \rangle &= \int d\mathbf{r} \langle \varphi | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \\ &= \int d\mathbf{r} \langle \varphi | \mathbf{r} \rangle \mathbf{r} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \\ &= \int d\mathbf{r} \langle \psi | \mathbf{r} \rangle^* \mathbf{r} \langle \mathbf{r} | \varphi \rangle^* \\ &= \left( \int d\mathbf{r} \langle \psi | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \varphi \rangle \right)^* \\ &= \langle \psi | \hat{\mathbf{r}} | \varphi \rangle^* \end{aligned}$$

pour tous  $|\varphi\rangle$  et  $|\psi\rangle$ .

4.  *$\hat{\mathbf{r}}$  est une observable.*

En effet, les états propres  $|\mathbf{r}\rangle$  de l'opérateur hermitique  $\hat{\mathbf{r}}$  constituent une base.

### 2D.2 Observable $\hat{\mathbf{p}}$

L'opérateur vectoriel  $\hat{\mathbf{p}}$  est défini par  $\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle = -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$  [éq. (2.86)], pour un ket  $|\psi\rangle$  quelconque. Nous imposons la définition (1.11) en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ . A partir d'ici, nous choisissons  $\hbar = 1$ . Cet opérateur possède les propriétés suivantes :

1. Les composantes de  $\hat{\mathbf{p}}$  commutent,

$$[\hat{p}_j, \hat{p}_k] = 0. \quad (2D.4)$$

2. Les opérateurs  $\hat{\mathbf{r}}$  et  $\hat{\mathbf{p}}$  sont conjugués canoniquement,

$$[\hat{r}_j, \hat{p}_k] = i\delta_{jk}. \quad (2D.5)$$

En effet, pour un ket  $|\psi\rangle$  quelconque, on a

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \hat{r}_j \hat{p}_k - \hat{p}_k \hat{r}_j | \psi \rangle &= r_j \langle \mathbf{r} | \hat{p}_k | \psi \rangle + i \nabla_k \langle \mathbf{r} | \hat{r}_j | \psi \rangle \\ &= -i r_j \nabla_k \langle \mathbf{r} | \psi \rangle + i \nabla_k (r_j \langle \mathbf{r} | \psi \rangle) \\ &= i \delta_{jk} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \end{aligned}$$

et donc

$$[\hat{r}_j, \hat{p}_k] | \psi \rangle = i \delta_{jk} | \psi \rangle$$

qui entraîne (2D.5). Cette démonstration paraphrase celle de la formule (1.12). Cependant, contrairement à (1.12), (2D.5) est valable dans l'espace des états, indépendamment de toute représentation.

3. Les kets généralisés  $|\mathbf{k}\rangle$  définis par (2.71) sont les états propres de  $\hat{\mathbf{p}}$ .

En effet, d'après (2.86) et (2.71), on obtient

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k} \rangle = -i \nabla_{\mathbf{r}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = -i (2\pi)^{-3/2} \nabla_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \mathbf{k} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle$$

et donc

$$\hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k} \rangle = \mathbf{k} | \mathbf{k} \rangle. \quad (2D.6)$$

4. L'opérateur  $\hat{\mathbf{p}}$  est hermitique,

$$\hat{\mathbf{p}}^\dagger = \hat{\mathbf{p}}. \quad (2D.7)$$

De la relation de fermeture (2.74) et de (2.91), il vient

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle &= \int d\mathbf{k} \langle \varphi | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \psi \rangle \\ &= \int d\mathbf{k} \langle \varphi | \mathbf{k} \rangle \mathbf{k} \langle \mathbf{k} | \psi \rangle \\ &= \int d\mathbf{k} \langle \psi | \mathbf{k} \rangle^* \mathbf{k} \langle \mathbf{k} | \varphi \rangle^* \\ &= \left( \int d\mathbf{k} \langle \psi | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \varphi \rangle \right)^* \\ &= \langle \psi | \hat{\mathbf{p}} | \varphi \rangle^* \end{aligned}$$

quels que soient  $|\psi\rangle$  et  $|\varphi\rangle$ .

5.  $\hat{\mathbf{p}}$  est une observable.

Les états propres de l'opérateur hermitique  $\hat{\mathbf{p}}$  constituent une base.



## Annexe 2E: Base commune à deux observables qui commutent

Choisissons la base de vecteurs propres de la première observable  $A$  définie par (2.76) et (2.77). La matrice représentant  $A$  dans cette base est diagonale puisque

$$\langle \psi_n^i | A | \psi_{n'}^{i'} \rangle = a_n \delta_{nn'} \delta_{ii'}. \quad (2E.1)$$

La matrice qui représente la deuxième observable  $B$  n'est pas diagonale mais a une structure diagonale en blocs en vertu du théorème du commutateur (§2.5.1),

$$\langle \psi_n^i | B | \psi_{n'}^{i'} \rangle = 0 \quad \text{si } n \neq n'.$$

Si les valeurs propres de  $A$  ne sont pas dégénérées, la matrice qui représente  $B$  est diagonale et la base  $\{|\psi_n\rangle\}$  fournit déjà les vecteurs propres de  $B$ .

Pour chacune des valeurs propres de  $A$ , nous allons passer de la base  $\{|\psi_n^i\rangle\}$  à une nouvelle base  $\{|\varphi_n^j\rangle\}$ , définie par

$$|\varphi_n^j\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} U_{ij}^{(n)} |\psi_n^i\rangle. \quad (2E.2)$$

La matrice unitaire  $\mathbf{U}^{(n)}$  de dimension  $g_n$  diagonalise chaque bloc  $\mathbf{B}^{(n)}$  de la matrice représentant  $B$ ,

$$\sum_i U_{ij}^{(n)*} U_{ij'}^{(n)} = \delta_{jj'}, \quad (2E.3)$$

$$\sum_{ii'} U_{ij}^{(n)*} B_{ii'}^{(n)} U_{i'j'}^{(n)} = b_{nj} \delta_{jj'}. \quad (2E.4)$$

La transformation qui permet de passer de la base  $\{|\psi_n^i\rangle\}$  à la base  $\{|\varphi_n^j\rangle\}$  est une transformation unitaire, puisque l'on obtient

$$\langle \varphi_n^j | \varphi_{n'}^{j'} \rangle = \sum_{ii'} U_{ij}^{(n)*} U_{i'j'}^{(n)} \delta_{nn'} \delta_{ii'} = \delta_{nn'} \delta_{jj'} \quad (2E.5)$$

en utilisant (2E.3).

Lorsque chacun des blocs a été diagonalisé, l'observable  $B$  est représentée par une matrice diagonale dans la base  $\{|\varphi_n^j\rangle\}$  puisque

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n^j | B | \varphi_{n'}^{j'} \rangle &= \sum_{ii'} U_{ij}^{(n)*} \langle \psi_n^i | B | \psi_{n'}^{i'} \rangle \delta_{nn'} U_{i'j'}^{(n)} \\ &= \delta_{nn'} \left( \mathbf{U}^{(n)\dagger} \mathbf{B}^{(n)} \mathbf{U}^{(n)} \right)_{jj'} = b_{nj} \delta_{nn'} \delta_{jj'} \end{aligned} \quad (2E.6)$$

par définition de  $\mathbf{U}^{(n)}$ . D'après l'annexe 2C, les constantes  $b_{nj}$  sont les valeurs propres de  $B$ . Dans cette base, la représentation de  $A$  est toujours diagonale,

$$\langle \varphi_n^j | A | \varphi_{n'}^{j'} \rangle = \sum_{ii'} U_{ij}^{(n)*} a_n \delta_{nn'} \delta_{ii'} U_{i'j'}^{(n)} = a_n \delta_{nn'} \delta_{jj'} \quad (2E.7)$$

d'après (2E.3). La base commune recherchée est donc la base  $\{|\varphi_n^j\rangle\}$ . La démonstration que nous venons de faire est aussi un algorithme pour construire cette base à partir d'une base d'états propres de  $A$ .

Ce théorème et sa réciproque peuvent être généralisés à un nombre quelconque d'observables.

# Chapitre 3

## Les postulats et leur interprétation

### 3.1 Introduction

Le but de la mécanique, classique ou quantique, est d'expliquer ou de prévoir l'évolution au cours du temps d'un système physique, telle qu'elle est observée expérimentalement. Trois notions se dégagent, qui doivent être précisées :

- (1) l'*état* du système physique,
- (2) les *mesures* effectuées sur ce système,
- (3) l'*évolution* du système.

L'ensemble des règles qui définissent ces notions sont appelées *postulats*.

La mécanique classique définit l'état d'un système par l'ensemble des positions et des impulsions des particules qui le constituent. Son évolution est régie par des équations qui peuvent prendre différentes formes bien connues (équations de Newton, de Hamilton, ...). Les mesures de position ou d'impulsion semblent tellement évidentes que l'on ne juge pas nécessaire d'en parler longuement.

La situation est toute différente en mécanique quantique où c'est l'interprétation de la notion de mesure effectuée sur le système qui est la moins intuitive et qui conduit à des controverses. Nous allons adopter ici, comme la grande majorité des utilisateurs de la mécanique quantique, un *point de vue pragmatique*. Nous allons utiliser les postulats et leur interprétation dite "de Copenhague" due à Max Born, Niels Bohr et aux physiciens qui les entouraient. A ce jour, cette interprétation permet d'expliquer toutes les expériences sur les systèmes microscopiques rencontrés en physique atomique ou nucléaire. L'efficacité de cette approche de la mécanique quantique n'est pas contestée mais certaines conséquences des postulats sont interprétées par certains auteurs comme "paradoxaux", c'est-à-dire en contradiction avec leurs conceptions plus ou moins intuitives de la nature. Ce type de problème n'est pas résolu complètement et fait encore l'objet de recherches à l'heure actuelle mais il ne concerne pas les applications que nous rencontrerons et nous ne le discuterons donc pas ici.

Dans ce chapitre, nous allons préciser les postulats définissant l'état du système (postulat I) et la nature des grandeurs physiques étudiées (postulat II). Ensuite, nous énonçons les postulats de la mesure qui caractérisent le type de résultats possibles (postulat III), leur probabilité (postulat IV) et l'état du système après la mesure (postulat V). Enfin, l'évolution du système se déduit de l'équation de Schrödinger qui fait l'objet du postulat VI. Différentes conséquences des postulats comme les fameuses relations d'incertitude de Heisenberg sont abordées ensuite.

## 3.2 Énoncé des postulats

Nous nous basons ici sur les définitions introduites au chapitre 2. En plus de l'énoncé de chaque postulat, nous faisons quelques commentaires immédiats.

### 3.2.1 Postulat I (Etat d'un système)

*L'état physique d'un système à un instant  $t$  donné est défini par un ket normé  $|\psi(t)\rangle$  appartenant à l'espace des états  $\mathcal{E}$  de ce système.*

Le point fondamental est ici qu'un état est représenté par un *vecteur* d'un espace vectoriel. Toute combinaison linéaire de vecteurs est aussi un vecteur. Cette propriété conduit au *principe de superposition* qui est discuté au §3.5. Remarquons que cette définition de l'état d'un système est valable quel que soit ce système. Il peut comporter aussi bien une seule particule que plusieurs particules. Ces particules peuvent posséder un spin (§6.3) et même d'autres propriétés que l'on viendrait à découvrir. De ce fait, l'espace  $\mathcal{E}$  et le ket  $|\psi(t)\rangle$  ne sont pas définis par le postulat. Il conviendra de les identifier pour chaque système étudié. L'espace des états peut aussi dépendre des approximations que l'on accepte de faire comme, par exemple, négliger le spin d'une particule du système.

Un même état physique du système peut être décrit par plusieurs kets qui diffèrent par un facteur de phase.

### 3.2.2 Postulat II (Description des grandeurs physiques)

*Toute grandeur physique mesurable  $\mathcal{A}$  est décrite par une observable  $A$  agissant dans  $\mathcal{E}$ .*

Parmi les opérateurs linéaires, seules les *observables* peuvent représenter des grandeurs physiques mesurables. A cause de ce postulat, on utilise parfois le mot "observable" comme un synonyme de "grandeur physique mesurable". Ici non plus, l'observable  $A$  correspondant à  $\mathcal{A}$  n'est pas définie par le postulat. Quand la grandeur physique est connue classiquement, une règle (§3.3) permet de trouver l'observable. D'autres observables, comme le spin, nécessitent des définitions nouvelles. Les seules choses que nous connaissions a priori de  $A$  sont ses *dimensions*. Enfin, notons que le postulat n'affirme pas que toute observable  $A$  représente une grandeur physique mesurable.

### 3.2.3 Postulat III (Mesure d'une grandeur physique)

*La mesure d'une grandeur physique  $\mathcal{A}$  ne peut donner comme résultat qu'une des valeurs propres de l'observable  $A$  correspondante.*

Ce postulat introduit implicitement l'idée de *quantification*. Si l'observable possède un *spectre discret* (en plus éventuellement d'un spectre continu), seuls certains résultats sont possibles pour une mesure de  $\mathcal{A}$ , en contradiction avec la mécanique classique. Nous voyons aussi une première raison de décrire une grandeur mesurable par une

observable : une observable est un opérateur hermitique et ses valeurs propres sont réelles. Les résultats des mesures sont donc *réels*.

### 3.2.4 Postulat IV (Probabilité d'un résultat)

On mesure une grandeur physique  $\mathcal{A}$  décrite par l'observable  $A$  sur un système préparé dans l'état normé  $|\psi\rangle$ .

(a) La probabilité d'obtenir comme résultat de la mesure la valeur propre  $a_n$  du spectre discret de  $A$  est donnée par

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle u_n^i | \psi \rangle|^2, \quad (3.1)$$

où  $g_n$  est la dégénérescence de  $a_n$  et les  $|u_n^i\rangle$  ( $i = 1, \dots, g_n$ ) sont les états propres orthonormés de  $A$  correspondant à  $a_n$ , ou encore par

$$\mathcal{P}(a_n) = \langle \psi | P_n | \psi \rangle, \quad (3.2)$$

où  $P_n$  est le projecteur sur le sous-espace propre de  $a_n$  ;

(b) La probabilité d'obtenir un résultat de la mesure compris entre les valeurs propres  $\alpha$  et  $\alpha + \Delta\alpha$  du spectre continu de  $A$ , assez proches pour que la variation de  $|w_\alpha\rangle$  puisse être négligée, est donnée par

$$\mathcal{P}(\alpha, \alpha + \Delta\alpha) = \int_{\alpha}^{\alpha + \Delta\alpha} \sum_{i=1}^{g_{\alpha'}} |\langle w_{\alpha'}^i | \psi \rangle|^2 d\alpha' \approx \sum_{i=1}^{g_{\alpha}} |\langle w_{\alpha}^i | \psi \rangle|^2 \Delta\alpha, \quad (3.3)$$

où  $g_{\alpha}$  est la dégénérescence de  $\alpha$  et les  $|w_{\alpha}^i\rangle$  ( $i = 1, \dots, g_{\alpha}$ ) sont les états propres orthogonaux de  $A$  correspondant à  $\alpha$ , normalisés à  $\delta(\alpha - \alpha')$ .

Un énoncé aussi long appelle un certain nombre de commentaires. L'aspect le plus important du postulat est le caractère *statistique* de l'information. Sauf pour des états  $|\psi\rangle$  particuliers, plusieurs résultats sont possibles lors d'une mesure et tout ce que l'on peut prédire est une probabilité de chacun de ces résultats, c'est-à-dire la fréquence avec laquelle ils vont apparaître pour un nombre de mesures qui tend vers l'infini, sur des systèmes préparés de façon identique.

L'opérateur  $P_n$  apparaissant dans (3.2) est défini par

$$P_n = \sum_{i=1}^{g_n} |u_n^i\rangle \langle u_n^i|. \quad (3.4)$$

A partir des relations d'orthonormalité entre les états propres  $|u_n^i\rangle$  de l'observable  $A$ , on établit facilement que c'est bien un projecteur ( $P_n^2 = P_n$ ). En introduisant (3.4) dans (3.2), on montre l'équivalence de cette relation avec (3.1).

Supposons que le spectre soit purement discret. On a alors

$$\sum_n \mathcal{P}(a_n) = \langle \psi | \sum_n P_n | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (3.5)$$

en utilisant la relation de fermeture (2.78) pour les états propres de  $A$  et le fait que  $|\psi\rangle$  est normé. Les grandeurs apparaissant dans la formule (3.5) vérifient une propriété fondamentale pour des probabilités : leur somme est égale à 1. Comme (3.1) montre que ces grandeurs sont positives, chacune d'entre elles est bien inférieure ou égale à 1. On peut remarquer que la phase de  $|\psi\rangle$  n'a aucune influence sur les probabilités calculées.

Le même raisonnement, avec une relation de fermeture plus compliquée, montre que la somme des probabilités est égale à 1 dans le cas plus général d'une observable possédant un spectre continu, ou à la fois un spectre discret et un spectre continu. Nous obtenons ainsi une deuxième raison pour que  $A$  soit une observable : ses états propres doivent vérifier une relation de fermeture et donc constituer une base.

L'expression (3.3) donne la probabilité d'obtenir un résultat  $\alpha$  dans le continu à une certaine précision  $\Delta\alpha$  près. Cette précision correspond à la *résolution* de l'appareil de mesure qui est supposée suffisamment bonne. Si  $\Delta\alpha$  n'est pas petit, l'expression du postulat pour une mesure sur le spectre continu peut être étendue à la probabilité pour que  $\alpha$  soit compris entre  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sous la forme

$$\mathcal{P}(\alpha_1, \alpha_2) = \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \sum_{i=1}^{g_\alpha} |w_\alpha^i|\psi\rangle|^2 d\alpha. \quad (3.6)$$

Remarquons que la probabilité d'obtenir une valeur  $\alpha_1$  précise ( $\alpha_2 = \alpha_1$ ) est nulle. L'expression (3.6) peut paraître plus réaliste que (3.3) mais c'est aussi une idéalisation. La précision finie des appareils de mesure ne permet pas de délimiter parfaitement l'intervalle  $[\alpha_1, \alpha_2]$ . L'expression (3.6) représente une mesure "parfaite".

### 3.2.5 Postulat V (Réduction du paquet d'ondes)

*Immédiatement après une mesure d'une grandeur physique  $\mathcal{A}$  décrite par l'observable  $A$  sur un système préparé dans l'état normé  $|\psi\rangle$ , l'état du système devient*  
(a)

$$|\psi'(a_n)\rangle = [\mathcal{P}(a_n)]^{-1/2} P_n |\psi\rangle = \frac{P_n |\psi\rangle}{\langle \psi | P_n | \psi \rangle^{1/2}} \quad (3.7)$$

*si le résultat de la mesure de  $\mathcal{A}$  est la valeur propre discrète  $a_n$  ;*  
(b)

$$|\psi'(\alpha, \alpha + \Delta\alpha)\rangle = [\mathcal{P}(\alpha, \alpha + \Delta\alpha)]^{-1/2} \int_{\alpha}^{\alpha + \Delta\alpha} \sum_{i=1}^{g_{\alpha'}} |w_{\alpha'}^i\rangle \langle w_{\alpha'}^i | \psi \rangle d\alpha' \quad (3.8)$$

*si le résultat de la mesure de  $\mathcal{A}$  est dans le petit intervalle  $[\alpha, \alpha + \Delta\alpha]$  du spectre continu.*

Ce postulat assure que le résultat de la mesure est *reproductible* si une nouvelle mesure de la même grandeur est effectuée suffisamment vite. En effet, en agissant sur  $|\psi\rangle$ , l'opérateur  $P_n$  de (3.7) sélectionne les états propres associés à  $a_n$ . D'après (3.2), la probabilité d'obtenir  $a_n$  lors d'une deuxième mesure de  $\mathcal{A}$  sur l'état  $|\psi'(a_n)\rangle$  est égale à 1. Par "immédiatement après la mesure", il faut comprendre après un temps suffisamment court pour que le ket  $|\psi'\rangle$  n'ait pas eu le temps d'évoluer sensiblement.

En général, le norme de  $P_n|\psi\rangle$  n'est pas 1 ; il faut diviser ce ket par sa norme, comme dans (3.7), pour que  $|\psi'\rangle$  soit normé.

L'action de mesurer est *irréversible*. En effectuant la mesure, l'expérimentateur transforme  $|\psi\rangle$  en un nouvel état  $|\psi'\rangle$  qui dépend du résultat obtenu. La connaissance de l'état  $|\psi'\rangle$  après la mesure ne permet pas de déduire l'état  $|\psi\rangle$  avant la mesure. Par contre, une étude sur un grand nombre de systèmes préparés identiquement peut permettre de déduire toutes les composantes spectrales de l'état  $|\psi\rangle$  dont on est parti mais cet état initial a disparu en général après chaque mesure.

Enfin, ce postulat nous indique comment il est possible de *préparer* certains types d'états en effectuant une mesure sur des systèmes dans des états arbitraires  $|\psi\rangle$  et en ne sélectionnant que les états  $|\psi'\rangle$  correspondant à une valeur propre choisie. Si cette valeur propre est dégénérée, l'état préparé ne sera pas complètement connu. Par contre, si l'on mesure successivement les différentes observables correspondant à un ECOC, l'état préparé est unique.

### 3.2.6 Postulat VI (Evolution du système)

*L'évolution au cours du temps du vecteur d'état  $|\psi(t)\rangle$  est régie par l'équation de Schrödinger*

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle, \quad (3.9)$$

où  $H(t)$  est l'observable associée à l'énergie totale du système.

L'équation de Schrödinger est ici définie dans l'espace des états. Nous verrons au §3.4.1 comment la relier à l'équation étudiée au chapitre 1. Comme le ket  $|\psi(t)\rangle$  ne dépend que d'une seule variable réelle, le temps  $t$ , il n'est pas nécessaire d'utiliser une dérivée partielle dans l'écriture de l'équation (3.9).

Cette équation différentielle est du premier ordre. La connaissance de l'état initial  $|\psi(t_0)\rangle$  à un instant  $t_0$  permet de déterminer toute l'évolution future du système (annexe 3A) dans la mesure où cette évolution n'est pas interrompue par des mesures. Cette équation est aussi homogène, ce qui implique que des kets proportionnels évoluent de la même façon. Ces kets sont considérés comme décrivant le même système.

L'équation (3.9) introduit certaines restrictions sur les kets  $|\psi(t)\rangle$  physiques. Ils doivent être dérivables par rapport à  $t$  et il faut que  $H|\psi\rangle$  existe. Au chapitre 1, en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ , cette condition revenait à exiger que  $\Delta\psi$  existe, ainsi que  $V\psi$ , pour tout  $\mathbf{r}$ .

Une variante de l'équation (3.9) est présentée à l'annexe 3A. Ses conséquences physiques sont discutées à l'annexe 3B.

## 3.3 Règle de correspondance

Les postulats ne nous apprennent pas comment construire une observable associée à une grandeur physique. Il est possible de les compléter par une règle qui répond partiellement à ce problème : la *règle de correspondance* (ou de *quantification*). Cette règle est inspirée par le fait que la mécanique classique doit correspondre à une certaine

limite de la mécanique quantique. Elle s'énonce comme suit :

*L'observable  $A$  qui décrit une grandeur physique  $\mathcal{A}$  définie en mécanique classique s'obtient en remplaçant respectivement dans l'expression classique  $A_{\text{cl}}$  de  $\mathcal{A}$  convenablement symétrisée, la coordonnée classique  $\mathbf{r}_{\text{cl}}$  et l'impulsion classique  $\mathbf{p}_{\text{cl}}$  par les observables  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{p}$ .*

Pour mieux comprendre pourquoi l'expression classique doit être symétrisée, considérons un exemple. L'expression classique  $\mathbf{r}_{\text{cl}} \cdot \mathbf{p}_{\text{cl}}$  n'est pas différente de l'expression  $\frac{1}{2}(\mathbf{r}_{\text{cl}} \cdot \mathbf{p}_{\text{cl}} + \mathbf{p}_{\text{cl}} \cdot \mathbf{r}_{\text{cl}})$  puisque le produit scalaire est commutatif. Par contre, les opérateurs  $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$  et  $\frac{1}{2}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})$  sont distincts. Comme nous l'avons vu au §2.2.5, le premier de ces opérateurs n'est pas hermitique et ne peut être une observable. Seul le second obtenu à partir d'une expression symétrique peut convenir. On peut imaginer des expressions compliquées de  $\mathbf{r}_{\text{cl}}$  et  $\mathbf{p}_{\text{cl}}$  pour lesquelles il n'est pas évident de choisir la "bonne" façon de symétriser, celle qui conduit à l'observable quantique correcte. Cependant, ce problème ne se pose pas dans les cas que l'on rencontre en pratique. Si la grandeur classique dépend du temps, la règle n'est pas modifiée car le temps n'est qu'un paramètre en mécanique quantique.

Le fait qu'une expression classique ne conduise pas immédiatement à l'expression quantique correspondante ne doit pas surprendre. La mécanique classique est un cas limite de la mécanique quantique. Quand on connaît l'expression de l'observable quantique, on peut en déduire la valeur de l'expression classique correspondante sans ambiguïté. C'est dans l'autre sens que l'opération est difficile ou ambiguë : reconstituer l'observable à partir de sa limite classique.

La règle de correspondance ne suffit évidemment pas. Il existe des observables telles que le spin que nous ne connaissons pas dans un contexte classique. Ces observables-là doivent recevoir une définition dans le cadre de la mécanique quantique, en accord avec les propriétés observées. Nous verrons au chapitre 6 dans le cas du spin que cette définition peut être obtenue *par analogie* avec certaines propriétés d'une grandeur connue classiquement, le moment cinétique orbital.

## 3.4 Application à une particule sans spin

### 3.4.1 Equation de Schrödinger

De l'hamiltonien classique d'une particule de masse  $m$  soumise à un potentiel  $V(\mathbf{r}_{\text{cl}})$ , on déduit l'hamiltonien quantique

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}})$$

au moyen de la règle de quantification. Nous utilisons ici les notations  $\hat{\mathbf{r}}$  et  $\hat{\mathbf{p}}$  pour les observables position et impulsion comme au §2.4.4. L'équation de Schrödinger (3.9) s'écrit donc

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}}) \right) |\psi(t)\rangle \quad (3.10)$$

dans l'espace des états  $\mathcal{E}$ .

Ecrivons cette équation en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ . Pour cela nous effectuons le produit scalaire de cette équation avec le bra  $\langle\mathbf{r}|$  et nous utilisons les définitions (2.85) et (2.86) de  $\hat{\mathbf{r}}$  et  $\hat{\mathbf{p}}$ . Comme  $\mathbf{r}$  est un paramètre indépendant du temps, on peut écrire

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\mathbf{r}|\psi(t)\rangle = \left(\frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m} + V(\mathbf{r})\right)\langle\mathbf{r}|\psi(t)\rangle$$

ou, en utilisant la fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r}, t) = \langle\mathbf{r}|\psi(t)\rangle$ ,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}, t). \quad (3.11)$$

L'équation stationnaire correspondante conduit à (1.5).

Une forme plus générale de l'hamiltonien

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + W,$$

où  $W$  est un opérateur quelconque indépendant du temps conduit en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  à l'équation

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r}, t) + \int W(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}', t)d\mathbf{r}', \quad (3.12)$$

où nous avons utilisé la relation de fermeture (2.65) et la définition

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle\mathbf{r}|W|\mathbf{r}'\rangle. \quad (3.13)$$

Un tel potentiel et l'équation correspondante (3.12) sont dits *non locaux*. Si  $W = V(\hat{\mathbf{r}})$  dépend seulement de l'observable  $\hat{\mathbf{r}}$ , on a avec (2.85) et (2.64)

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle\mathbf{r}|V(\hat{\mathbf{r}})|\mathbf{r}'\rangle = V(\mathbf{r})\langle\mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle = V(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (3.14)$$

En introduisant (3.14) dans (3.12), on retrouve (3.11). Un opérateur  $W$  qui conduit à un potentiel de la forme (3.14) est dit *local*. On ne rencontre que des potentiels locaux dans la plupart des applications physiques simples. Des potentiels non locaux apparaissent dès que l'on étudie des systèmes de particules identiques.

Etablir (3.11) ne pose pas de difficulté. Considérons à présent le cas un peu plus délicat d'une particule de charge  $q$  plongée dans le même potentiel et dans un champ magnétique. Appelons  $\mathbf{A}$  le potentiel vecteur associé à l'induction  $\mathbf{B}$ ,

$$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}. \quad (3.15)$$

L'hamiltonien classique s'écrit (voir l'annexe 3C)

$$\begin{aligned} H_{\text{cl}} &= \frac{[\mathbf{p}_{\text{cl}} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}_{\text{cl}})]^2}{2m} + V(\mathbf{r}_{\text{cl}}) \\ &= \frac{p_{\text{cl}}^2}{2m} - \frac{q}{m}\mathbf{A}(\mathbf{r}_{\text{cl}}) \cdot \mathbf{p}_{\text{cl}} + \frac{q^2}{2m}\mathbf{A}(\mathbf{r}_{\text{cl}})^2 + V(\mathbf{r}_{\text{cl}}), \end{aligned}$$



où  $\mathbf{p}_{\text{cl}} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}_{\text{cl}})$  est la *quantité de mouvement* de la particule, égale à la masse multipliée par la vitesse. L'hamiltonien quantique correspondant sera

$$\begin{aligned} H &= \frac{[\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})]^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}}) \\ &= \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{q}{2m}[\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})] + \frac{q^2}{2m}\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})^2 + V(\hat{\mathbf{r}}), \end{aligned} \quad (3.16)$$

où la dernière ligne est obtenue en tenant compte de ce que  $\mathbf{A}$  et  $\hat{\mathbf{p}}$  ne commutent pas. La première forme pour  $H_{\text{cl}}$  donne immédiatement  $H$ . Si on part de la deuxième expression pour  $H_{\text{cl}}$ , il est nécessaire de la symétriser convenablement avant d'appliquer la règle de correspondance. L'écriture de l'équation de Schrödinger et le passage en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  se font alors comme dans le cas précédent.

### 3.4.2 Densité de probabilité

Appliquons le postulat IV à la mesure de la position d'une particule. La probabilité de trouver la particule au voisinage du point  $\mathbf{r}$  dans un élément de volume  $d\mathbf{r}$  s'écrit, d'après (3.3) et avec un léger changement de notation,

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}, t) = |\langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle|^2 d\mathbf{r} = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}. \quad (3.17)$$

Le coefficient de  $d\mathbf{r}$  dans cette expression peut être interprété comme une *densité de probabilité*

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (3.18)$$

Cette densité peut aussi s'écrire sous la forme

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \langle \psi(t) | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{\rho} | \psi(t) \rangle \quad (3.19)$$

en introduisant l'opérateur hermitique

$$\hat{\rho} = |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|. \quad (3.20)$$

La densité de probabilité est une fonction positive qui doit vérifier la condition

$$\int \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = 1 \quad (3.21)$$

à tout instant. Cette condition exprime que la particule étudiée est quelque part dans l'espace. A un instant donné, (3.21) est vérifié si  $|\psi\rangle$  est normé

$$\int \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \int \langle \psi(t) | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle d\mathbf{r} = \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = 1.$$

L'équation (3.21) reste valable à tout instant, si  $|\psi(t)\rangle$  est normé à l'instant initial, car sa norme ne varie pas au cours du temps,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle &= \left[ \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \right] | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \left[ \frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle \right] \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | H(t) | \psi(t) \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | H(t) | \psi(t) \rangle = 0. \end{aligned}$$

Nous avons utilisé l'équation (3.9) du postulat VI et sa conjuguée hermitique.

### 3.4.3 Courant de probabilité

La notion de densité se rencontre dans divers domaines de la physique (mécanique des fluides, électromagnétisme, etc...). Comme la densité peut varier au cours du temps, la conservation de la grandeur physique associée à la densité conduit à la notion de courant. La densité  $\rho$  et le courant  $\mathbf{J}$  sont reliés par une *équation de conservation* locale

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) + \operatorname{div} \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (3.22)$$

Nous allons montrer qu'une telle équation existe aussi en mécanique quantique et qu'un *courant de probabilité*  $\mathbf{J}$  peut être défini. Cependant, le sens physique de cette équation est assez différent ici : le "fluide" conservé n'est pas matériel mais est une *probabilité* qui n'a de sens que dans un contexte statistique comme celui discuté au §3.2.4. Les courants de matière de la mécanique des fluides ou de charge de l'électromagnétisme expriment la conservation du nombre de particules tandis que le courant de probabilité est relié à une fonction d'onde qui ne décrit ici qu'une seule particule.

Pour établir l'expression du courant de probabilité, dérivons (3.18) par rapport au temps et utilisons l'équation de Schrödinger (3.11),

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) &= \left[ \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\mathbf{r}, t) \right] \psi(\mathbf{r}, t) + \psi^*(\mathbf{r}, t) \left[ \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) \right] \\ &= \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*) \end{aligned}$$

en tenant compte du fait que  $V$  est réel. Grâce à la relation

$$\operatorname{div} f \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \operatorname{grad} f + f \operatorname{div} \mathbf{A},$$

on peut encore écrire pour  $f = \psi$  ou  $\psi^*$ , et  $\mathbf{A} = \nabla \psi^*$  ou  $\nabla \psi$ ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{i\hbar}{2m} \operatorname{div} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \\ &= -\frac{1}{2m} \operatorname{div} [\psi^* (\mathbf{p}\psi) + \psi (\mathbf{p}\psi)^*]. \end{aligned}$$

En comparant cette expression à (3.22), on obtient le courant de probabilité

$$\mathbf{J} = \frac{1}{2m} [\psi^* (\mathbf{p}\psi) + \psi (\mathbf{p}\psi)^*]$$

ou

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{m} \operatorname{Re} [\psi^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{p} \psi(\mathbf{r}, t)]. \quad (3.23)$$

Cette expression nous sera utile lors de l'étude de la théorie des collisions (chapitre 10) où le mouvement d'une particule joue un rôle important.

Dans la relation (3.23), nous reconnaissons l'opérateur *vitesse*  $\mathbf{p}/m$  qui apparaît aussi dans les différents courants rencontrés en physique classique. Pour mieux mettre cette relation en évidence, introduisons l'opérateur  $\hat{\mathbf{J}}$  tel que

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \langle \psi | \hat{\mathbf{J}} | \psi \rangle. \quad (3.24)$$

En réécrivant (3.23) sous la forme

$$\mathbf{J} = \frac{1}{2m} [\langle \psi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle],$$

on voit avec (3.20) que l'opérateur courant est donné par

$$\hat{\mathbf{J}} = \frac{1}{2m} (\hat{\rho} \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \hat{\rho}). \quad (3.25)$$

C'est donc une forme "convenablement symétrisée" du produit de la vitesse  $\hat{\mathbf{p}}/m$  par la densité  $\hat{\rho}$ .

Remarquons que la définition du courant dépend de l'hamiltonien du problème. Pour une particule chargée plongée dans un champ magnétique, l'hamiltonien (3.16) conduit au courant de probabilité

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{m} \text{Re}[\psi^*(\mathbf{r}, t)(\mathbf{p} - q\mathbf{A})\psi(\mathbf{r}, t)] \quad (3.26)$$

où apparaît aussi la quantité de mouvement  $\mathbf{p} - q\mathbf{A}$ , ou la vitesse  $(\mathbf{p} - q\mathbf{A})/m$ .

### 3.5 Principe de superposition

D'après le postulat I, une combinaison linéaire  $\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle$  de deux états physiques  $|\psi_1\rangle$  et  $|\psi_2\rangle$  est aussi un état physique. Etudions les conséquences de cette propriété fondamentale sur le postulat IV de la mesure.

Mesurons l'observable  $A$  et analysons la probabilité pour que le résultat de la mesure soit la valeur propre discrète  $a_n$  non dégénérée. Si le système est préparé dans l'état normé  $|\psi_1\rangle$ , cette probabilité est

$$\mathcal{P}_1(a_n) = |\langle u_n | \psi_1 \rangle|^2,$$

où  $|u_n\rangle$  est l'état propre correspondant à  $a_n$ . Si le système est préparé dans l'état normé  $|\psi_2\rangle$ , on a

$$\mathcal{P}_2(a_n) = |\langle u_n | \psi_2 \rangle|^2.$$

Considérons à présent un système préparé dans l'état physique normé  $|\psi\rangle = \lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle$ . On obtient

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(a_n) &= |\langle u_n | \lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2 \rangle|^2 \\ &= |\lambda_1|^2 \mathcal{P}_1(a_n) + |\lambda_2|^2 \mathcal{P}_2(a_n) + 2\text{Re}[\lambda_1\lambda_2^* \langle u_n | \psi_1 \rangle \langle u_n | \psi_2 \rangle^*] \\ &\neq |\lambda_1|^2 \mathcal{P}_1(a_n) + |\lambda_2|^2 \mathcal{P}_2(a_n) \end{aligned} \quad (3.27)$$

en développant le carré du module d'une somme de produits scalaires.

Si les états  $|\psi_1\rangle$  et  $|\psi_2\rangle$  sont orthogonaux, les coefficients  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  vérifient

$$|\lambda_1|^2 + |\lambda_2|^2 = 1$$

pour que la combinaison linéaire  $|\psi\rangle$  soit normée. On pourrait alors interpréter  $|\lambda_1|^2$  et  $|\lambda_2|^2$  comme les probabilités respectives pour que le système préparé dans l'état  $|\psi\rangle$

soit observé dans l'état  $|\psi_1\rangle$  et dans l'état  $|\psi_2\rangle$  lors de certaines mesures. La relation (3.27) indique les dangers d'une telle interprétation qui peut conduire à croire que  $\mathcal{P}(a_n)$  se limite aux deux premiers termes de (3.27). En effet,  $|\lambda_1|^2\mathcal{P}_1(a_n) + |\lambda_2|^2\mathcal{P}_2(a_n)$  serait dans cette interprétation la probabilité d'obtenir le résultat  $a_n$  lors d'une mesure de  $|\psi\rangle$ . L'équation (3.27) montre qu'il n'en est rien car elle contient en plus un terme d'*interférence* qui n'est en général pas nul. L'expression de  $\mathcal{P}(a_n)$  est correctement obtenue à partir de la combinaison linéaire des *amplitudes de probabilité*  $\langle u_n|\psi_1\rangle$  et  $\langle u_n|\psi_2\rangle$ . Elle *ne peut* en général *pas* être retrouvée à partir de la connaissance des probabilités  $\mathcal{P}_1(a_n)$  et  $\mathcal{P}_2(a_n)$ .

## 3.6 Relations d'incertitude de Heisenberg

### 3.6.1 Valeur moyenne d'une observable

Lorsqu'on effectue des mesures sur une observable  $A$  avec un système préparé dans l'état  $|\psi\rangle$  normé, les résultats possibles sont les valeurs propres  $a_n$  (postulat III) avec les probabilités  $\mathcal{P}(a_n)$  (postulat IV). Nous supposons ici pour simplifier les notations que le spectre est purement discret. La *valeur moyenne* de toutes les mesures sera donc la somme de tous les résultats possibles pondérés par leurs probabilités respectives,

$$\langle A \rangle = \sum_n a_n \mathcal{P}(a_n). \quad (3.28)$$

La relation (3.28) représente la moyenne d'un grand nombre de mesures (en principe, ce nombre devrait tendre vers l'infini) effectuées sur des systèmes préparés de façon identique dans l'état  $|\psi\rangle$ . La valeur moyenne  $\langle A \rangle$  est donc une caractéristique à la fois de l'observable et de l'état physique préparé pour chaque système.

Avec (3.2) et (3.4), nous pouvons écrire successivement

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_n a_n \langle \psi | P_n | \psi \rangle \\ &= \sum_n \langle \psi | A P_n | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | A \left( \sum_n P_n \right) | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | A | \psi \rangle \end{aligned} \quad (3.29)$$

puisque  $AP_n = a_n P_n$  et que  $A$  est une observable. La valeur moyenne  $\langle A \rangle$  peut être obtenue par un calcul unique à partir de l'élément de matrice diagonal  $\langle \psi | A | \psi \rangle$ . On utilise d'ailleurs souvent l'expression "valeur moyenne d'un opérateur" comme synonyme de "élément de matrice diagonal de cet opérateur". La notation  $\langle A \rangle$  où l'état  $|\psi\rangle$  est sous-entendu est remplacée avantageusement par la notation plus explicite  $\langle \psi | A | \psi \rangle$ .

### 3.6.2 Ecart quadratique moyen

Quand on étudie une grandeur aléatoire, il est intéressant de considérer en plus de la moyenne des mesures, leur *écart quadratique moyen*. Comme d'habitude, il est défini

à partir de la moyenne des carrés des écarts des mesures par rapport à leur moyenne,

$$\Delta A = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle^{1/2}. \quad (3.30)$$

En développant

$$\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - 2\langle A \rangle \langle A \rangle + \langle A \rangle^2,$$

on peut encore écrire

$$\Delta A = (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2)^{1/2}. \quad (3.31)$$

Cet écart quadratique moyen sur les mesures de  $A$  est aussi appelé “incertitude sur  $A$ ” mais cette appellation est un peu ambiguë (§3.6.4).

### 3.6.3 Relations d’incertitude

Considérons deux observables quelconques  $A$  et  $B$  et un ket  $|\psi\rangle$  arbitraire. A partir de  $|\psi\rangle$ , nous pouvons construire les kets

$$|\varphi(\lambda)\rangle = (A + i\lambda B)|\psi\rangle,$$

où  $\lambda$  est réel. Si  $A|\psi\rangle$  et  $B|\psi\rangle$  appartiennent à  $\mathcal{E}$ , la positivité (2.4) du produit scalaire et le fait que  $A$  et  $B$  sont des observables entraînent pour tout  $\lambda$ ,

$$\begin{aligned} 0 \leq \langle \varphi(\lambda) | \varphi(\lambda) \rangle &= \langle \psi | (A - i\lambda B)(A + i\lambda B) | \psi \rangle \\ &= \langle A^2 \rangle + \lambda \langle i[A, B] \rangle + \lambda^2 \langle B^2 \rangle. \end{aligned}$$

Les coefficients  $\langle A^2 \rangle$  et  $\langle B^2 \rangle$  sont réels positifs puisque ce sont les carrés des normes de  $A|\psi\rangle$  et de  $B|\psi\rangle$ . Le coefficient  $\langle i[A, B] \rangle$  est aussi réel car  $i[A, B]$  est hermitique d’après (2.46). Le fait que cette expression est positive pour tout  $\lambda$  conduit donc à

$$4\langle A^2 \rangle \langle B^2 \rangle \geq |\langle [A, B] \rangle|^2.$$

Cette relation est valable pour toutes les observables  $A$  et  $B$  et donc aussi pour les observables “translatées”  $A' = A - \langle A \rangle$  et  $B' = B - \langle B \rangle$ . On en déduit les *relations d’incertitude*

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle| \quad (3.32)$$

car  $[A', B'] = [A, B]$ .

Les relations d’incertitude sont surtout familières dans le cas de deux observables *conjuguées canoniquement* qui vérifient par définition

$$[A, B] = i\hbar. \quad (3.33)$$

Dans ce cas, la relation d’incertitude prend la forme bien connue

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} \hbar. \quad (3.34)$$

Dans (3.34), comme en général dans (3.32), le produit des écarts quadratiques moyens sur les mesures de deux observables *qui ne commutent pas* est borné inférieurement.

Différents commentaires sont présentés à l’annexe 3D.

### 3.6.4 Principe d'incertitude

Les relations d'incertitude font partie d'un concept plus général mais moins précis appelé *principe d'incertitude de Heisenberg*. Avant de tenter de cerner ce principe, analysons plus précisément le contenu de (3.32) et (3.34).

Lorsque deux observables commutent, la relation d'incertitude (3.32) montre que les écarts quadratiques moyens sur les mesures de ces deux observables pour des systèmes préparés identiquement dans un état physique  $|\psi\rangle$  peuvent être arbitrairement petits. Par contre, si les observables ne commutent pas, ces écarts ne peuvent pas *simultanément* être arbitrairement petits. Pourtant, chacun d'eux peut être rendu arbitrairement petit en préparant un état  $|\psi\rangle$  convenablement choisi. Si  $|\psi\rangle$  est un état propre *normé* de  $A$ ,  $\langle A \rangle$  est la valeur propre correspondante et  $\Delta A$  est nul. Dans ce cas, l'écart quadratique moyen sur les mesures de  $B$  n'est pas contraint par la relation d'incertitude car  $\langle [A, B] \rangle = 0$ . Pour des observables conjuguées canoniquement,  $\Delta A$  ne peut être nul car  $A$  ne possède pas d'état propre *physique*<sup>1</sup>. Si  $\Delta A$  est très petit, (3.34) implique que  $\Delta B$  doit être suffisamment grand. Cette discussion montre que les valeurs de  $\Delta A$  et  $\Delta B$  varient avec la définition de l'état  $|\psi\rangle$  préparé. En modifiant cet état, il est possible de faire varier fortement  $\Delta A$  ou  $\Delta B$  mais sans violer (3.32) ou (3.34).

Les relations d'incertitude n'ont pas de sens dans le cas d'un petit nombre de mesures. En effet, supposons qu'une seule mesure de  $A$  et une seule mesure de  $B$  soient effectuées sur des systèmes préparés identiquement, les écarts quadratiques moyens  $\Delta A$  et  $\Delta B$  ne peuvent pas être calculés puisque  $\langle A \rangle$  et  $\langle B \rangle$  ne sont pas connus. Même si nous supposons que  $\langle A \rangle$  et  $\langle B \rangle$  sont connus suite à des expériences antérieures effectuées sur des systèmes préparés de la même façon, rien ne dit que (3.32) ou (3.34) doit être vérifié puisque  $\Delta A$  et  $\Delta B$  dépendent respectivement d'une valeur propre aléatoire de  $A$  et  $B$ . En fait, ces relations peuvent être transgressées pour un petit nombre de mesures.

Il importe de réaliser que la notion d'incertitude n'a rien à voir avec une erreur expérimentale sur les mesures. Les relations d'incertitude se rapportent à des mesures idéales pour lesquelles l'erreur de mesure est négligeable. Elles n'imposent aucune corrélation entre l'erreur  $\delta a$  sur le résultat  $a$  d'une mesure de  $A$  et l'erreur  $\delta b$  sur le résultat  $b$  d'une mesure de  $B$ . Les valeurs des moyennes  $\langle A \rangle$  et  $\langle B \rangle$  et les écarts quadratiques moyens  $\Delta A$  et  $\Delta B$  qui résultent d'un grand nombre de mesures sont affectées par les erreurs  $\delta a$  et  $\delta b$  sur chaque mesure individuelle. Les erreurs sur ces différentes moyennes peuvent être calculées avec les méthodes standard du calcul d'erreur.

Les relations d'incertitude s'appliquent aux propriétés statistiques de mesures indépendantes de deux observables. Le problème de la mesure *simultanée* de deux observables (sur une même particule) est beaucoup plus délicat et l'interprétation des résultats expérimentaux se fait souvent sur base d'un principe mal défini appelé *principe de complémentarité*. De nombreux auteurs présentent des exemples de tentatives de mesure simultanée de deux observables qui ne commutent pas, lors de différents types d'expériences. Ces exemples mettent en évidence les propriétés de nature ondulatoire du comportement des particules, c'est-à-dire des fonctions d'onde qui leur sont associées. Ces propriétés ondulatoires sont souvent des effets de diffraction apparus lorsque l'onde passe par un collimateur. Ces exemples sont instructifs pour apprendre

---

1. Cette propriété se démontre facilement par l'absurde en supposant qu'un état propre de carré sommable de  $A$  ou  $B$  existe et en calculant la valeur moyenne de la relation de commutation canonique (3.33).

à évaluer les ordres de grandeur des résultats que l'on peut obtenir ainsi que l'origine physique des "incertitudes" sur des mesures simultanées. Ils ne doivent cependant pas nous faire oublier qu'ils se rapportent aux propriétés d'une fonction d'onde qui n'est pas une onde concrète (ce n'est pas l'avis de tous les physiciens) mais qui a seulement une réalité statistique. Il faut donc rester prudent devant l'interprétation de ces exemples et ne pas s'imaginer qu'ils s'appliquent forcément à *chacune* des mesures individuelles effectuées.

Une relation d'incertitude relie aussi le temps et l'énergie. Comme il n'existe pas d'observable associée au temps quantique (qui ne diffère pas du temps classique), des relations rigoureuses comme (3.32) ou (3.34) ne peuvent pas être établies. Dans de nombreux cas, on voit apparaître des relations approchées du type

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \hbar, \quad (3.35)$$

où  $\Delta t$  et  $\Delta E$  n'ont pas les mêmes définitions que dans (3.30). Ces relations sont très utiles pour des raisonnements qualitatifs, mais la définition de  $\Delta t$  peut varier selon les cas étudiés. Un exemple d'une telle relation, avec différentes définitions possibles pour  $\Delta t$ , est donné dans l'annexe 3E.

En résumé, la notion de principe d'incertitude recouvre les différentes relations d'incertitude (3.32) et (3.34), y compris les relations reliant la position et l'impulsion et la relation temps-énergie (3.35), ainsi que leurs conséquences physiques qualitatives. Ces conséquences n'ont qu'un sens statistique pour un grand nombre d'expériences. Le problème plus délicat des mesures simultanées d'observables conduit aussi à des "incertitudes" qui ne sont pas discutées ici.

## Annexe 3A: Opérateur d'évolution

L'équation de Schrödinger (3.9) est une équation différentielle du premier ordre vis-à-vis de la variable temps. De ce fait, la donnée de l'état initial  $|\psi(t_0)\rangle$  à un instant initial  $t_0$  suffit à déterminer l'état du système  $|\psi(t)\rangle$  à tout instant  $t$  ultérieur. Il existe donc un opérateur linéaire appelé *opérateur d'évolution*, que nous notons  $U(t, t_0)$ , par lequel  $|\psi(t)\rangle$  est l'image de  $|\psi(t_0)\rangle$ ,

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \quad (3A.1)$$

pour tout  $|\psi(t_0)\rangle$ .

En introduisant (3A.1) dans l'équation de Schrödinger (3.9) et en tenant compte de ce que  $|\psi(t_0)\rangle$  peut être choisi arbitrairement, on déduit l'équation d'évolution

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = H(t)U(t, t_0). \quad (3A.2)$$

Une dérivée partielle est nécessaire ici car  $U$  dépend de deux variables. De même, (3A.1) à l'instant  $t_0$  fournit la condition initiale

$$U(t_0, t_0) = 1, \quad (3A.3)$$

où  $t_0$  est bien entendu arbitraire. Nous avons vu au §3.4.3 que la norme de  $|\psi(t)\rangle$  ne dépend pas du temps. On a donc

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t_0) | U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle = \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle,$$

quel que soit  $|\psi(t_0)\rangle$ . On en déduit

$$U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) = 1, \quad (3A.4)$$

c'est-à-dire que  $U$  est unitaire puisqu'il est inversible.

Appliquons (3A.1) à des instants successifs  $t_0$ ,  $t_1$  et  $t_2$ . D'une part, deux étapes conduisent à

$$|\psi(t_2)\rangle = U(t_2, t_1)|\psi(t_1)\rangle = U(t_2, t_1)U(t_1, t_0)|\psi(t_0)\rangle.$$

D'autre part, on a directement

$$|\psi(t_2)\rangle = U(t_2, t_0)|\psi(t_0)\rangle.$$

La comparaison de ces relations fournit, puisque  $|\psi(t_0)\rangle$  est arbitraire,

$$U(t_2, t_0) = U(t_2, t_1)U(t_1, t_0). \quad (3A.5)$$

Choisissons  $t_2 = t_0$ ; avec (3A.3), la relation (3A.5) s'écrit

$$U(t_0, t)U(t, t_0) = 1. \quad (3A.6)$$

Par comparaison avec (3A.4), on en déduit

$$U(t_0, t) = U^\dagger(t, t_0), \quad (3A.7)$$



ce qui permet, en permutant les notations, de définir  $U$  pour  $t < t_0$ ,

$$U(t, t_0) = U^\dagger(t_0, t). \quad (3A.8)$$

La relation (3A.5) devient donc valable pour tous  $t_0, t_1, t_2$ .

Nous pouvons intégrer formellement l'équation différentielle (3A.2). En tenant compte de la condition initiale (3A.3), on obtient l'équation intégrale

$$U(t, t_0) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t H(t') U(t', t_0) dt'. \quad (3A.9)$$

L'opérateur d'évolution est la solution unique de cette équation. Résolvons (3A.9) par itération,

$$\begin{aligned} U(t, t_0) = & 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t H(t') dt' + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t H(t') dt' \int_{t_0}^{t'} H(t'') dt'' \\ & + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \int_{t_0}^t H(t') dt' \int_{t_0}^{t'} H(t'') dt'' \int_{t_0}^{t''} H(t''') dt''' + \dots \end{aligned} \quad (3A.10)$$

Dans le cas d'un système conservatif,  $H$  ne dépend pas du temps et les différentes intégrales de (3A.10) peuvent être effectuées,

$$U(t, t_0) = 1 + \frac{1}{i\hbar} (t - t_0) H + \frac{1}{2!} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 (t - t_0)^2 H^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 (t - t_0)^3 H^3 + \dots$$

ou

$$U(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)H}. \quad (3A.11)$$

Cette expression vérifie l'équation (3A.2) et la condition (3A.3). Lorsque  $H$  dépend du temps, on pourrait s'attendre à ce que

$$W(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(t') dt'} \quad (3A.12)$$

soit solution de (3A.2). En fait, (3A.12) n'est en général pas la somme de (3A.10). La raison pour laquelle (3A.12) n'est pas solution de (3A.2) est apparente sur les relations

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} e^{A(t)} &= \frac{d}{dt} \left[ 1 + A(t) + \frac{1}{2!} A^2(t) + \dots \right] \\ &= A'(t) + \frac{1}{2!} [A'(t)A(t) + A(t)A'(t)] + \dots \\ &\neq A'(t) e^{A(t)} \end{aligned}$$

sauf si

$$[A(t), A'(t)] = 0.$$

L'expression (3A.12) est donc une forme acceptable de l'opérateur d'évolution lorsque l'hamiltonien commute avec lui-même à des instants différents.

## Annexe 3B: Points de vue de Schrödinger et de Heisenberg

### 3B.1 Point de vue de Schrödinger

Tout le formalisme que nous avons vu jusqu'à présent, à commencer par les postulats, représente ce qu'on appelle le *point de vue* (ou la "représentation") *de Schrödinger*. L'état du système est décrit par un vecteur-ket  $|\psi(t)\rangle$  dépendant du temps (postulat I). Les observables peuvent aussi dépendre du temps mais les plus importantes d'entre elles (la position, l'impulsion, le moment cinétique et de nombreux hamiltoniens) ne dépendent pas du temps.

Ce point de vue est suffisant pour toute étude d'un problème quantique. Un autre point de vue ne peut présenter d'intérêt que si la façon dont certaines propriétés y apparaissent nous apporte une compréhension physique plus profonde du problème.

### 3B.2 Point de vue de Heisenberg

Toutes les grandeurs physiques mesurables s'expriment à partir d'expressions scalaires, les éléments de matrice, comme le montrent les postulats III et IV ainsi que toutes les applications décrites dans les chapitres suivants. Un changement de point de vue doit donc conserver la valeur de tout élément de matrice. Exprimons cette propriété pour un élément de matrice quelconque faisant intervenir une observable  $A$  qui peut dépendre du temps et deux états qui évoluent suivant l'équation de Schrödinger (3.9). En utilisant la définition (3A.1) de l'opérateur d'évolution, on obtient l'égalité

$$\langle\varphi(t)|A|\psi(t)\rangle = \langle\varphi(t_0)|U^\dagger(t, t_0)AU(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle.$$

Cette relation peut encore s'écrire

$$\langle\varphi(t)|A|\psi(t)\rangle = \langle\varphi_H|A_H(t)|\psi_H\rangle \quad (3B.1)$$

(où l'indice  $H$  se rapporte au *point de vue de Heisenberg*) avec les définitions

$$|\psi_H\rangle = |\psi(t_0)\rangle \quad (3B.2)$$

et

$$A_H(t) = U^\dagger(t, t_0)AU(t, t_0). \quad (3B.3)$$

Les équations (3B.2) et (3B.3) résument les particularités du point de vue de Heisenberg : les kets  $|\psi_H\rangle$  sont indépendants du temps et les observables  $A_H$  peuvent dépendre du temps, *même si  $A$  n'en dépend pas*. Ce point de vue conduit *exactement* aux mêmes prévisions physiques que l'autre mais il peut apporter une interprétation physique supplémentaire.

Le ket  $|\psi_H\rangle$  n'est rien d'autre que l'état préparé pour le système. L'observable  $A_H$  ne dépend pas seulement du sens physique de  $A$  mais aussi de l'hamiltonien choisi pour décrire le système. Si  $A$  et  $H$  commutent à des instants différents,  $A$  commute

avec  $U$  et la relation d'unitarité (3A.4) montre que  $A_H = A$ . Le commutateur de deux observables dans le point de vue de Heisenberg est

$$\begin{aligned} [A_H(t), B_H(t)] &= U^\dagger A U U^\dagger B U - U^\dagger B U U^\dagger A U \\ &= U^\dagger [A, B] U \\ &= [A, B]_H. \end{aligned} \quad (3B.4)$$

Cette relation permet de calculer facilement le commutateur de  $A_H$  et  $B_H$  en revenant au point de vue de Schrödinger. Si les observables commutent dans un point de vue, elles commutent aussi dans l'autre.

### 3B.3 Constantes du mouvement

Etudions l'évolution au cours du temps d'une observable  $A_H(t)$ . En dérivant (3B.3) et en utilisant l'équation d'évolution (3A.2) et l'équation adjointe, on obtient

$$\frac{dA_H}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} U^\dagger H A U + \frac{1}{i\hbar} U^\dagger A H U + U^\dagger \frac{dA}{dt} U$$

ou

$$i\hbar \frac{dA_H}{dt} = [A, H]_H + i\hbar \left( \frac{dA}{dt} \right)_H. \quad (3B.5)$$

Lorsque  $A$  ne dépend pas du temps, cette équation devient

$$i\hbar \frac{dA_H}{dt} = [A, H]_H. \quad (3B.6)$$

Si, en plus,  $A$  commute avec  $H$  à tout instant,

$$[A, H(t)] = 0 \quad \forall t, \quad (3B.7)$$

la dérivée de  $A_H$  est nulle et  $A_H$  est une *constante du mouvement*. Comme nous venons de voir que  $A_H = A$  dans ce cas, on dit de même que  $A$  est une constante du mouvement. D'après (3B.1), toute mesure sur  $A$  conduira à un résultat indépendant du temps.

Un hamiltonien conservatif prend la même forme dans les deux points de vue et est évidemment une constante du mouvement.

### 3B.4 Relation avec la mécanique classique

Le principal avantage du point de vue de Heisenberg est de fournir une analogie formelle avec la mécanique classique. Prenons l'exemple d'une particule de masse  $m$  soumise à un potentiel  $V(\mathbf{r})$  et calculons

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_H}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, H]_H \\ &= -\frac{i}{2m\hbar} [\mathbf{r}, p^2]_H \\ &= \frac{\mathbf{p}_H}{m} \end{aligned} \quad (3B.8)$$

où nous utilisons (2.89) et (2.30) pour établir

$$[x, p^2] = [x, p_x^2] = p_x[x, p_x] + [x, p_x]p_x = 2i\hbar p_x.$$

La relation (3B.8) nous est familière en mécanique classique. Elle exprime que la dérivée par rapport au temps de la position est égale à la vitesse. Une telle relation n'apparaît pas dans le point de vue de Schrödinger puisque  $\mathbf{r}$  ne dépend pas du temps.

La dérivée de l'impulsion devient

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{p}_H}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{p}, H]_H \\ &= -\frac{i}{\hbar} [\mathbf{p}, V(\mathbf{r})]_H \\ &= -\text{grad } V(\mathbf{r}_H) \end{aligned} \tag{3B.9}$$

puisque

$$[\nabla, V(\mathbf{r})]f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})\nabla V(\mathbf{r})$$

pour tout  $f(\mathbf{r})$  dérivable. L'équation (3B.9) ressemble à l'équation de Newton pour une force dérivant d'un potentiel.

Des équations du type (3B.8) ou (3B.9), ou leurs généralisations, sont souvent écrites sans un indice qui rappelle que l'on s'est placé dans le point de vue de Heisenberg. Il n'y a cependant pas d'ambiguïté possible puisque les dérivées de  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{p}$  par rapport au temps seraient nulles dans le point de vue de Schrödinger.

## Annexe 3C: Hamiltonien d'une particule chargée dans un champ magnétique

La fonction hamiltonienne classique d'une particule de masse  $m$  et de charge  $q$  dans un champ électromagnétique s'écrit

$$H(\mathbf{r}, t) = \frac{[\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]^2}{2m} + qU(\mathbf{r}, t) \quad (3C.1)$$

où  $\mathbf{r}(t)$  est la coordonnée de la particule,  $\mathbf{p}(t)$  est son impulsion et  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  et  $U(\mathbf{r}, t)$  sont respectivement des potentiels vecteurs et scalaires associés à ce champ. Ces potentiels permettent de déterminer le champ d'induction

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \text{rot } \mathbf{A} \quad (3C.2)$$

et le champ électrique

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla U - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (3C.3)$$

qui vérifient les équations de Maxwell dans le vide. Ces potentiels ne sont pas définis de façon unique : les champs ne sont pas modifiés si l'on ajoute  $\nabla f$  à  $\mathbf{A}$  et  $-\partial f/\partial t$  à  $U$ , où  $f(\mathbf{r}, t)$  est arbitraire. Un choix particulier de  $\mathbf{A}$  et  $U$  est appelé une *jauge*.

Le mouvement de la particule est décrit par les équations de Hamilton associées à la fonction hamiltonienne (3C.1). Nous allons montrer que ces équations sont équivalentes à l'équation de Newton décrivant le mouvement de la particule dans ces champs. Les équations de Hamilton s'écrivent

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \nabla_{\mathbf{p}} H \quad (3C.4)$$

et

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\nabla H \quad (3C.5)$$

où  $\nabla_{\mathbf{p}}$  et  $\nabla$  sont respectivement les gradients par rapport à  $\mathbf{p}$  et à  $\mathbf{r}$  (voir l'annexe 3D de PQS). Avec (3C.1), l'équation (3C.4) s'écrit

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{1}{m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A}). \quad (3C.6)$$

Cette expression montre que la quantité de mouvement  $m\mathbf{v}$  diffère de l'impulsion  $\mathbf{p}$ . Comme la vitesse et donc la quantité de mouvement sont des grandeurs physiques mesurables et que  $\mathbf{A}$  n'est pas défini de façon unique, l'impulsion n'est pas une grandeur physique mesurable. Cependant, en l'absence de champ, on ne fait en général pas de différence entre quantité de mouvement et impulsion.

La composante  $x$  de l'équation (3C.5) s'écrit

$$\begin{aligned} \frac{dp_x}{dt} &= \frac{q}{m} \sum_{j=1}^3 (p_j - qA_j) \frac{\partial A_j}{\partial x} - q \frac{\partial U}{\partial x} \\ &= q \sum_{j=1}^3 v_j \frac{\partial A_j}{\partial x} - q \frac{\partial U}{\partial x} \\ &= q \frac{\partial}{\partial x} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) - q \frac{\partial U}{\partial x} \end{aligned}$$

puisque  $v$  ne dépend que de  $t$ . Sous forme vectorielle, cette équation devient

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = q\nabla(\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) - q\nabla U. \quad (3C.7)$$

L'équation de Newton contient la dérivée par rapport au temps de la quantité de mouvement

$$\begin{aligned} m \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= \frac{d\mathbf{p}}{dt} - q \frac{d\mathbf{A}}{dt} \\ &= \frac{d\mathbf{p}}{dt} - q \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - q(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{A}. \end{aligned} \quad (3C.8)$$

On obtient donc

$$\begin{aligned} m \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= q\nabla(\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) - q\nabla U - q \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - q(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{A} \\ &= q[\nabla(\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) - (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{A}] + q\mathbf{E} \end{aligned} \quad (3C.9)$$

en utilisant (3C.3). Le premier terme peut être simplifié. Par exemple, sa composante  $x$  devient

$$\begin{aligned} [\nabla(\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) - (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{A}]_x &= \sum_{j=1}^3 v_j \frac{\partial A_j}{\partial x} - \sum_{j=1}^3 v_j \frac{\partial A_x}{\partial x_j} \\ &= v_y \left( \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) + v_z \left( \frac{\partial A_z}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial z} \right) \\ &= v_y B_z + v_z (-B_y) \\ &= (\mathbf{v} \times \mathbf{B})_x \end{aligned}$$

en utilisant (3C.2). L'équation (3C.9) s'écrit finalement

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (3C.10)$$

On retrouve l'équation de Newton avec la force de Lorentz.

Avec la règle de correspondance (§3.3), on obtient l'hamiltonien quantique

$$H = \frac{[\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t)]^2}{2m} + qU(\hat{\mathbf{r}}, t) \quad (3C.11)$$

que l'on peut généraliser sous la forme (3.16).

## Annexe 3D: Quelques commentaires sur les postulats

Même sous la forme I à VI qui est généralement acceptée, les postulats continuent à soulever certaines questions. Passons-en quelques-unes en revue.

Les probabilités apparaissant dans le postulat IV ne prennent un sens précis que lorsqu'on étudie un grand nombre de systèmes préparés identiquement que l'on appelle un *ensemble statistique*. Un ket  $|\psi\rangle$  préparé permet d'expliquer les propriétés de l'ensemble statistique correspondant de systèmes physiques. Certains auteurs en déduisent que le ket  $|\psi\rangle$  ne peut représenter qu'un ensemble statistique et qu'il n'est pas possible d'associer un état  $|\psi\rangle$  à un système individuel. Cette interprétation prudente des postulats me paraît excessive. Les mesures sur un ensemble statistique peuvent être effectuées simultanément sur un grand nombre de systèmes préparés en parallèle ou séquentiellement sur des systèmes identiques préparés un à un. La similitude des résultats de ces deux approches plaide pour l'association d'un ket  $|\psi\rangle$  identique à chacun des systèmes pris séparément. Nous considérons donc que chaque système microscopique est décrit par un ket  $|\psi\rangle$  de l'espace des états.

Les postulats nous apprennent-ils quelque chose sur une mesure effectuée sur un système microscopique unique? Les postulats III et V s'appliquent sans ambiguïté et nous donnent les résultats possibles d'une mesure et l'état du système après cette mesure. Par contre, le postulat IV s'avère peu informatif. Il peut cependant nous donner une information négative : si la probabilité associée à un certain résultat  $a_n$  est nulle ou extrêmement petite, ce résultat ne peut pas être observé.

L'expérimentateur, l'observateur, joue un rôle crucial dans les postulats de la mesure, de même que l'appareillage avec lequel il effectue la mesure. En mettant en oeuvre sa décision de faire une mesure, l'observateur modifie le système de façon irréversible. L'évolution du système sera affectée chaque fois qu'il décide de faire une mesure. Ce genre de comportement est effectivement observé sur les mesures de systèmes microscopiques et donne parfois des résultats étonnants où l'information sur une mesure semble se propager plus rapidement qu'à la vitesse de la lumière comme dans les expériences sur le "paradoxe" EPR (Einstein, Podolsky, Rosen). Appliqué à des systèmes macroscopiques, la décision, ou l'absence de décision, de faire une mesure peut conduire à des prédictions choquantes comme dans le fameux "paradoxe" du "chat de Schrödinger". Ce genre de paradoxe est souvent dû à une ambiguïté sur la définition du système étudié ou sur la notion de mesure.

Une compréhension en profondeur des postulats passe par une analyse du processus de mesure, qui est trop délicate pour être abordée ici. Mentionnons cependant qu'il existe deux grandes catégories de mesures : les mesures *destructives* et *non destructives*. Le mot "destructif" se rapporte ici à l'existence même d'une définition possible d'un état quantique après la mesure, d'un état que l'on puisse encore étudier. Si le système étudié est devenu inaccessible ou s'il a interagi de façon inconnue avec d'autres systèmes, son étude ne peut être poursuivie. Les mesures destructives correspondent en général à la détection d'une particule dans un détecteur où elle n'est plus utilisable pour une expérience ultérieure. Dans les expériences non destructives, une particule est seulement déviée par un champ ou sélectionnée par un collimateur et peut encore faire l'objet de mesures ultérieures. Le postulat sur la réduction du paquet d'ondes n'a donc de sens que pour des mesures non destructives.

L'observateur et son appareillage de mesure sont en général traités comme des objets

classiques extérieurs à l'expérience effectuée. Comme ils sont eux-mêmes constitués de particules microscopiques semblables à celles sur lesquelles porte l'expérience, il serait souhaitable de traiter quantiquement l'ensemble de l'expérience, y compris l'appareil et... l'expérimentateur. Mais alors il devient difficile d'utiliser certains postulats ! En dépit de nombreuses tentatives, ce genre de description d'une expérience ne fait pas encore l'objet d'un consensus parmi les physiciens. Le problème devient encore pire si, comme le font des cosmologistes, on tente d'étudier quantiquement tout l'univers avec une fonction d'onde. Dans ce cas, l'aspect probabiliste disparaît complètement puisqu'il n'y a apparemment plus qu'un seul objet à étudier auquel il n'est pas possible d'appliquer la notion de probabilité. Le problème se complique encore par le fait qu'il n'y a pas beaucoup d'actions possibles sur le système à étudier, et que les expérimentateurs ou observateurs éventuels (nous !) font partie de l'expérience.



## Annexe 3E: Relation d'incertitude temps-énergie

Supposons que l'hamiltonien  $H$  du système et une observable  $A$  ne dépendent pas du temps. La valeur moyenne de  $A$  [éq. (3.29)] évolue au cours du temps suivant une équation déduite de (3B.1) et (3B.6),

$$\begin{aligned} \frac{d\langle A \rangle}{dt} &= \langle \psi_H | \frac{dA_H}{dt} | \psi_H \rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_H | [A, H]_H | \psi_H \rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \langle [A, H] \rangle. \end{aligned} \quad (3E.1)$$

La relation d'incertitude (3.32) peut donc s'écrire sous la forme

$$\Delta A \cdot \Delta H \geq \frac{1}{2} |\langle [A, H] \rangle| = \frac{1}{2} \hbar \left| \frac{d\langle A \rangle}{dt} \right|. \quad (3E.2)$$

Si  $A$  ne commute pas avec  $H$ , la grandeur  $\tau_A$  définie par

$$\tau_A = \Delta A \left| \frac{d\langle A \rangle}{dt} \right|^{-1} \quad (3E.3)$$

a les dimensions d'un temps. C'est le temps nécessaire pour que la moyenne  $\langle A \rangle$  soit modifiée d'un écart quadratique moyen  $\Delta A$ . Ce temps est caractéristique d'une modification sensible de la distribution statistique des mesures de  $A$ . Remarquons que  $\tau_A$  dépend lui-même de  $t$ .

En combinant (3E.2) et (3E.3), on obtient

$$\tau_A \cdot \Delta E \geq \frac{1}{2} \hbar, \quad (3E.4)$$

où nous avons changé  $\Delta H$  en  $\Delta E$  pour obtenir une notation analogue à (3.35). La relation (3E.4) est rigoureuse mais le temps qui y apparaît dépend d'une certaine observable de référence  $A$  qui ne peut pas commuter avec  $H$  pour que (3E.3) ait un sens. Lorsque l'état préparé est un état propre de  $H$  associé à une valeur propre discrète,  $\Delta E$  est nul et  $\tau_A$  est infini en accord avec le fait que  $\langle A \rangle$  est constant puisque  $\langle [A, H] \rangle$  est nul.

# Chapitre 4

## Systèmes de particules

### 4.1 Produit tensoriel d'espaces d'états

#### 4.1.1 Définition

Pour pouvoir passer à plusieurs particules, nous devons introduire une notion mathématique supplémentaire. Cette notion est aussi utile pour étendre les propriétés d'une seule particule, par exemple au spin (§6.3).

Considérons deux espaces vectoriels d'états  $\mathcal{E}_1$  et  $\mathcal{E}_2$ . Dans la suite de ce chapitre, ces espaces correspondront à des particules différentes. Mais ces espaces peuvent aussi représenter des propriétés différentes d'une même particule comme sa position et son spin. Choisissons un vecteur  $|u(1)\rangle$  dans  $\mathcal{E}_1$  et un vecteur  $|v(2)\rangle$  dans  $\mathcal{E}_2$  et notons ce couple de vecteurs par une des notations équivalentes

$$|u(1)\rangle \otimes |v(2)\rangle \equiv |u(1)\rangle |v(2)\rangle \equiv |u(1)v(2)\rangle. \quad (4.1)$$

Ce couple de vecteurs est appelé le *vecteur produit tensoriel* de  $|u(1)\rangle$  et  $|v(2)\rangle$ . Par définition, ce produit tensoriel est linéaire et distributif vis-à-vis de chacun des espaces  $\mathcal{E}_1$  et  $\mathcal{E}_2$ .

Si  $\{|u_i(1)\rangle\}$  est une base de  $\mathcal{E}_1$  et  $\{|v_j(2)\rangle\}$  est une base de  $\mathcal{E}_2$ , l'espace vectoriel  $\mathcal{E}$  constitué de toutes les combinaisons linéaires de vecteurs de la forme  $|u_i(1)\rangle \otimes |v_j(2)\rangle$  est appelé *produit tensoriel des espaces*  $\mathcal{E}_1$  et  $\mathcal{E}_2$  et est noté

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2. \quad (4.2)$$

Un vecteur quelconque de  $\mathcal{E}$  n'est en général pas un vecteur produit tensoriel,

$$\sum_{ij} c_{ij} |u_i(1)v_j(2)\rangle \neq \left( \sum_i a_i |u_i(1)\rangle \right) \otimes \left( \sum_j b_j |v_j(2)\rangle \right). \quad (4.3)$$

On peut par exemple vérifier que  $|u_1(1)v_1(2)\rangle + |u_2(1)v_2(2)\rangle$  ne peut pas être "factorisé".

Munissons l'espace  $\mathcal{E}$  du produit scalaire

$$\langle u_i(1)v_j(2) | u_{i'}(1)v_{j'}(2) \rangle = \langle u_i(1) | u_{i'}(1) \rangle \langle v_j(2) | v_{j'}(2) \rangle. \quad (4.4)$$

Ceci est bien une définition puisque les deux facteurs du membre de droite sont définis dans  $\mathcal{E}_1$  et  $\mathcal{E}_2$  respectivement.

Que deviennent ces notions en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ ? Dans l'espace  $\mathcal{E}$  des états de deux particules 1 et 2, les vecteurs de base sont

$$|\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2\rangle = |\mathbf{r}_1\rangle \otimes |\mathbf{r}_2\rangle. \quad (4.5)$$

La définition (4.4) du produit scalaire permet d'utiliser cette base pour analyser un vecteur  $|\psi(1)\varphi(2)\rangle$ ,

$$\langle \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2 | \psi(1)\varphi(2) \rangle = \langle \mathbf{r}_1 | \psi(1) \rangle \langle \mathbf{r}_2 | \varphi(2) \rangle = \psi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2). \quad (4.6)$$

En représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ , un vecteur produit tensoriel est représenté par le produit des fonctions d'ondes de chacune des particules. Bien sûr, la fonction d'onde (4.6) n'est pas la plus générale possible puisque la plupart des fonctions de deux variables ne se factorisent pas,

$$\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq \psi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2).$$

Nous retrouvons en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  la même remarque que pour (4.3) ci-dessus.

### 4.1.2 Produit tensoriel d'opérateurs

Le produit tensoriel de deux opérateurs  $A(1)$  et  $B(2)$  agissant respectivement dans  $\mathcal{E}_1$  et  $\mathcal{E}_2$  est défini par la relation

$$[A(1) \otimes B(2)] [ |u_i(1)\rangle \otimes |v_j(2)\rangle ] = [A(1)|u_i(1)\rangle] \otimes [B(2)|v_j(2)\rangle]. \quad (4.7)$$

Puisque (4.7) est valable pour tout vecteur de base de  $\mathcal{E}$ , nous pouvons en déduire l'action de  $A(1) \otimes B(2)$  sur un vecteur quelconque. L'opérateur  $A(1) \otimes B(2)$  est aussi noté  $A(1)B(2)$  ou même, quand il n'y a pas d'ambiguïté,  $AB$ .

D'après (4.7) et (4.4), les éléments de matrice de  $A(1) \otimes B(2)$  sont donnés pour des états produits tensoriels par

$$\langle u_i(1)v_j(2) | A(1) \otimes B(2) | u_{i'}(1)v_{j'}(2) \rangle = \langle u_i(1) | A(1) | u_{i'}(1) \rangle \langle v_j(2) | B(2) | v_{j'}(2) \rangle. \quad (4.8)$$

Cette relation s'applique aux vecteurs de base et permet donc de calculer des éléments de matrice quelconques.

Une catégorie importante d'opérateurs est constituée par les produits tensoriels d'un opérateur de l'un des espaces avec l'opérateur identité de l'autre espace. Un tel opérateur  $A(1) \otimes 1(2)$  est en général noté  $A(1)$  tout simplement. C'est le contexte qui permet de savoir si  $A(1)$  agit dans  $\mathcal{E}_1$  ou dans  $\mathcal{E}$ . Si  $|\psi_n(1)\rangle$  est état propre de  $A(1)$  dans  $\mathcal{E}_1$  avec la valeur propre  $a_n$ , les états propres de  $A(1)$  dans  $\mathcal{E}$  sont donnés par

$$A(1)|\psi_n(1)\rangle \otimes |\varphi(2)\rangle = a_n|\psi_n(1)\rangle \otimes |\varphi(2)\rangle, \quad (4.9)$$

où  $|\varphi(2)\rangle$  est arbitraire.

Nous rencontrerons souvent des opérateurs de la forme

$$A(1) + B(2) \equiv A(1) \otimes 1(2) + 1(1) \otimes B(2). \quad (4.10)$$

Si les états propres et valeurs propres de  $A(1)$  et de  $B(2)$  sont connus dans leurs espaces respectifs,

$$\begin{aligned} A(1)|\psi_n(1)\rangle &= a_n|\psi_n(1)\rangle, \\ B(2)|\varphi_m(2)\rangle &= b_m|\varphi_m(2)\rangle, \end{aligned}$$

on obtient immédiatement les états propres des opérateurs de la forme (4.10)

$$[A(1) + B(2)]|\psi_n(1)\varphi_m(2)\rangle = (a_n + b_m)|\psi_n(1)\varphi_m(2)\rangle. \quad (4.11)$$

Une valeur propre de  $A(1) + B(2)$  est simplement une somme de valeur propres de chacun des deux opérateurs. Remarquons que même si les valeurs propres  $a_n$  et  $b_m$  ne sont pas dégénérées, la valeur propre  $a_n + b_m$  peut être dégénérée si la même somme est obtenue pour plusieurs couples  $(n, m)$  différents.

## 4.2 Equation de Schrödinger pour $N$ particules

L'hamiltonien classique d'un système isolé de  $N$  particules s'écrit

$$H = \sum_{i=1}^N T_i + \sum_{i>j=1}^N V_{ij}, \quad (4.12)$$

où

$$T_i = \frac{p_i^2}{2m_i} \quad (4.13)$$

est l'énergie cinétique de la particule  $i$  de masse  $m_i$  et d'impulsion  $\mathbf{p}_i$ , et  $V_{ij}$  est l'interaction entre les particules  $i$  et  $j$ . Cette interaction ne dépend que de la nature des particules  $i$  et  $j$  et de la distance entre ces particules,

$$V_{ij} = V_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (4.14)$$

où  $\mathbf{r}_i$  et  $\mathbf{r}_j$  sont les coordonnées de ces particules.

Pour passer à la mécanique quantique, nous définissons d'abord l'espace des états comme le produit tensoriel des espaces d'états de chaque particule

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2 \otimes \cdots \otimes \mathcal{E}_N. \quad (4.15)$$

Ensuite, nous appliquons la règle de correspondance (§3.3) pour transformer l'hamiltonien classique en hamiltonien quantique. L'opérateur hamiltonien est alors donné par (4.12), (4.13) et (4.14), où  $\mathbf{r}_i$  et  $\mathbf{p}_i$  sont à présent les observables position et impulsion associées à la particule  $i$  dans l'espace  $\mathcal{E}_i$ . L'opérateur  $T_i$  dans (4.13) représente le produit tensoriel de  $N - 1$  opérateurs identité dans  $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_{i-1}, \mathcal{E}_{i+1}, \dots, \mathcal{E}_N$  par l'opérateur  $p_i^2/2m_i$  dans  $\mathcal{E}_i$ . Les opérateurs  $V_{ij}$  sont composés d'opérateurs identité dans tous les espaces individuels sauf dans  $\mathcal{E}_i \otimes \mathcal{E}_j$  où l'on retrouve la forme (4.14) dans laquelle  $\mathbf{r}_i$  et  $\mathbf{r}_j$  sont des observables.

L'hamiltonien quantique (4.12) n'a pas la forme la plus générale possible. Des forces, et donc des potentiels, faisant intervenir plus de deux particules peuvent exister au

niveau microscopique. De plus, même pour des *interactions à deux corps* comme (4.14), des effets qui n'existent pas à l'échelle macroscopique peuvent apparaître, comme une dépendance en le spin. Quoi qu'il en soit, l'hamiltonien quantique (4.12) est invariant par translation : chaque terme est indépendant du choix de l'origine des coordonnées. Cette propriété est évidente pour l'interaction (4.14) qui ne dépend que des distances relatives entre les particules. Le fait que l'énergie cinétique est invariante par translation se voit simplement en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ . Si  $\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i + \mathbf{a}$ , on a pour une composante typique la propriété

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x'_i}$$

et donc aussi

$$\Delta_{\mathbf{r}_i} = \Delta_{\mathbf{r}'_i}.$$

La notion d'invariance par translation est étudiée dans le contexte plus général de l'espace des états dans MQ2.

L'équation de Schrödinger (3.9) s'écrit

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \left( \sum_{i=1}^N T_i + \sum_{i>j=1}^N V_{ij} \right) |\psi(t)\rangle, \quad (4.16)$$

en utilisant (4.12). La notation  $|\psi(t)\rangle$  ne montre pas explicitement que ce vecteur-ket décrit un système de plusieurs particules. Pour le voir, passons en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ . Un état de base dans l'espace  $\mathcal{E}$  est défini par

$$|\mathbf{r}\rangle \equiv |\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N\rangle = |\mathbf{r}_1\rangle \otimes |\mathbf{r}_2\rangle \otimes \dots \otimes |\mathbf{r}_N\rangle. \quad (4.17)$$

Les fonctions d'onde

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N | \psi(t) \rangle \quad (4.18)$$

ne sont en général pas factorisables en un produit de fonctions d'onde dépendant de chacune des particules.

D'après le postulat IV, l'expression

$$|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

peut s'interpréter comme la probabilité à l'instant  $t$  pour qu'en même temps la particule 1 soit dans un élément de volume  $d\mathbf{r}_1$  au voisinage du point  $\mathbf{r}_1$ , la particule 2 soit dans un élément de volume  $d\mathbf{r}_2$  au voisinage du point  $\mathbf{r}_2$ , ..., et la particule  $N$  soit dans un élément de volume  $d\mathbf{r}_N$  au voisinage du point  $\mathbf{r}_N$ . Si l'on ne s'intéresse qu'à la particule 1, l'intégrale partielle

$$\int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2$$

donne la densité de probabilité de présence de cette particule au point  $\mathbf{r}_1$ , indépendamment des positions des autres particules. Remarquons que nous supposons ici implicitement que la particule 1 peut être *discernée* des autres particules, ce qui n'est pas toujours possible comme nous le verrons dans MQ2.

### 4.3 Impulsion totale

Comme l'hamiltonien (4.12) est invariant par translation, le problème possède une constante du mouvement

$$\mathbf{P}_{\text{cm}} = \sum_{k=1}^N \mathbf{p}_k, \quad (4.19)$$

appelée *impulsion totale* ou *impulsion du centre de masse* qui vérifie

$$[H, \mathbf{P}_{\text{cm}}] = 0. \quad (4.20)$$

En effet, comme toutes les impulsions commutent entre elles, on a

$$[H, \mathbf{P}_{\text{cm}}] = \sum_{i>j} [V_{ij}, \mathbf{P}_{\text{cm}}]$$

avec

$$\begin{aligned} [V_{ij}, \mathbf{P}_{\text{cm}}] &= i\hbar \sum_k \nabla_k V_{ij} \\ &= i\hbar (\nabla_i V_{ij} + \nabla_j V_{ij}) \\ &= i\hbar \left( \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) V'_{ij} \\ &= 0, \end{aligned}$$

où nous avons utilisé la même propriété de commutation qu'à l'annexe 3B et où  $V'_{ij}(u)$  représente la dérivée de  $V_{ij}(u)$  par rapport à  $u$ .

L'opérateur  $\mathbf{P}_{\text{cm}}$  peut toujours faire partie d'un ECOC de  $H$ . Comme cet opérateur est une impulsion, intéressons-nous à l'observable position qui lui est conjuguée canoniquement. Cette observable est la *coordonnée du centre de masse*

$$\mathbf{R}_{\text{cm}} = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^N m_j \mathbf{r}_j, \quad (4.21)$$

où

$$M = \sum_{i=1}^N m_i \quad (4.22)$$

est la *masse totale* du système. Utilisons des indices  $\lambda$  et  $\mu$  pour représenter les composantes  $x$ ,  $y$  et  $z$  de ces vecteurs. On obtient en utilisant (1.12) et le fait que  $\mathbf{r}_j$  et  $\mathbf{r}_k$  appartiennent à des espaces différents quand  $j \neq k$ ,

$$\begin{aligned} [R_{\text{cm}\lambda}, P_{\text{cm}\mu}] &= \frac{1}{M} \sum_{j=1}^N m_j \sum_{k=1}^N [r_{j\lambda}, p_{k\mu}] \\ &= \frac{1}{M} \sum_{j=1}^N m_j \sum_{k=1}^N i\hbar \delta_{jk} \delta_{\lambda\mu} \end{aligned}$$

ou, avec (4.22),

$$[R_{\text{cm}\lambda}, P_{\text{cm}\mu}] = i\hbar\delta_{\lambda\mu}, \quad (4.23)$$

ce qui montre que ces observables sont conjuguées canoniquement.

Les états propres communs de  $\mathbf{P}_{\text{cm}}$  et de  $H$  jouent un rôle important. Déterminons d'abord les états propres de  $\mathbf{P}_{\text{cm}}$ . D'après l'équation (2.91), les états propres de  $\mathbf{P}_{\text{cm}}$  sont donnés par

$$\mathbf{P}_{\text{cm}}|\mathbf{K}\rangle = \hbar\mathbf{K}|\mathbf{K}\rangle, \quad (4.24)$$

où  $\hbar\mathbf{K}$  est l'*impulsion totale* du système et  $\mathbf{K}$  est le *vecteur d'onde total*. Ces deux grandeurs ne diffèrent pas dans un système d'unités où  $\hbar = 1$ . La relation (4.23) nous permet d'écrire (4.24) en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  sous la forme (2.71),

$$\langle \mathbf{R}_{\text{cm}}|\mathbf{K}\rangle = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_{\text{cm}}}. \quad (4.25)$$

Cette fonction d'onde est entièrement définie dans un espace  $\mathcal{E}_{\text{cm}}$  dont une base est donnée par les vecteurs  $|\mathbf{R}_{\text{cm}}\rangle$ . On peut aussi l'écrire dans l'espace  $\mathcal{E}$  sous la forme

$$\langle \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N|\mathbf{K}\rangle = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{K}\cdot(\sum_j m_j \mathbf{r}_j)/M}. \quad (4.26)$$

Les expressions (4.25) et (4.26) ne sont pas différentes. La première fonction d'onde est valable dans  $\mathcal{E}_{\text{cm}}$  et dans  $\mathcal{E}$ , tandis que la seconde n'a de sens que dans  $\mathcal{E}$ .

## 4.4 Séparation du mouvement du centre de masse

### 4.4.1 Principe

Les états propres de  $\mathbf{P}_{\text{cm}}$  sont définis par (4.24) dans l'espace  $\mathcal{E}_{\text{cm}}$ . Nous allons décomposer l'espace des états  $\mathcal{E}$ , non plus sous la forme (4.15), mais sous la forme

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{cm}} \otimes \mathcal{E}_{\text{int}}. \quad (4.27)$$

Alors que  $\mathcal{E}_{\text{cm}}$  se comporte comme un espace à une seule particule (fictive), le centre de masse, l'*espace interne*  $\mathcal{E}_{\text{int}}$  est un espace à  $N - 1$  particules fictives qui décrivent les mouvements relatifs entre les  $N$  particules.

Pour effectuer la décomposition (4.27), nous allons faire un changement de coordonnées. Nous allons choisir un système de coordonnées particulier mais le résultat principal que nous allons obtenir, la *séparation du mouvement du centre de masse*, ne dépend pas de ce choix. Un autre système de coordonnées est présenté à l'annexe 4A.

Grâce à cette séparation, le problème à  $N$  particules dans  $\mathcal{E}$  est ramené à un problème à  $N - 1$  particules dans l'espace  $\mathcal{E}_{\text{int}}$ . Cette simplification est particulièrement importante pour les systèmes à deux particules (annexe 4B).

## 4.4.2 Changement de coordonnées

A la place des  $N$  coordonnées  $\mathbf{r}_i$ , nous introduisons un nouvel ensemble de coordonnées dont une est la coordonnée du centre de masse  $\mathbf{R}_{\text{cm}}$  [éq. (4.21)]. Pour définir ce nouveau système, nous faisons jouer un rôle disymétrique à une des coordonnées, pour lequel nous choisissons  $\mathbf{r}_N$ . Définissons les  $N$  nouvelles coordonnées

$$\mathbf{R}_{\text{cm}} = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^N m_k \mathbf{r}_k, \quad (4.28)$$

$$\mathbf{r}'_j = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_N \quad (j = 1, \dots, N-1). \quad (4.29)$$

Au contraire de  $\mathbf{R}_{\text{cm}}$ , toutes les *coordonnées internes*  $\mathbf{r}'_j$  sont invariantes par translation.

Nous allons rechercher les impulsions qui sont associées à ces nouvelles coordonnées. Pour cela, passons en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  dans le système de coordonnées cartésiennes. Le théorème sur la dérivation des fonctions composées permet d'écrire

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial x'_j}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x'_j} + \frac{\partial X_{\text{cm}}}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial X_{\text{cm}}}.$$

On obtient donc pour  $i = 1, \dots, N-1$ ,

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x'_i} + \frac{m_i}{M} \frac{\partial}{\partial X_{\text{cm}}},$$

en tenant compte de (4.28) et (4.29) en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ . La dernière dérivée conduit à un résultat différent

$$\frac{\partial}{\partial x_N} = - \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial}{\partial x'_j} + \frac{m_N}{M} \frac{\partial}{\partial X_{\text{cm}}}.$$

En traitant de la même façon les composantes  $y$  et  $z$  du gradient, on obtient avec (1.11),

$$\mathbf{p}_i = \mathbf{p}'_i + \frac{m_i}{M} \mathbf{P}_{\text{cm}} \quad (i = 1, \dots, N-1), \quad (4.30)$$

et

$$\mathbf{p}_N = - \sum_{j=1}^{N-1} \mathbf{p}'_j + \frac{m_N}{M} \mathbf{P}_{\text{cm}}. \quad (4.31)$$

Ces relations peuvent facilement être inversées. En les sommant, on obtient (4.19),

$$\mathbf{P}_{\text{cm}} = \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j, \quad (4.32)$$

d'où l'on déduit

$$\mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i - \frac{m_i}{M} \mathbf{P}_{\text{cm}} = \mathbf{p}_i - \frac{m_i}{M} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \quad (4.33)$$



pour  $i = 1, \dots, N - 1$ .

Nous avons établi les relations (4.30) à (4.33) en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ . Ces relations sont aussi valables dans l'espace des états, indépendamment de toute représentation. Remarquons enfin que les relations (4.30) à (4.33) sont identiques aux relations correspondantes en mécanique classique. Elles nous donnent une confirmation de la règle de correspondance vue au §3.3.

### 4.4.3 Hamiltonien

Avec (4.30) et (4.31), nous pouvons transformer l'énergie cinétique

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \quad (4.34)$$

en

$$\begin{aligned} T &= \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{2m_i} \left( p_i'^2 + 2\frac{m_i}{M} \mathbf{P}_{\text{cm}} \cdot \mathbf{p}'_i + \frac{m_i^2}{M^2} P_{\text{cm}}^2 \right) \\ &\quad + \frac{1}{2m_N} \left[ \left( \sum_{j=1}^{N-1} \mathbf{p}'_j \right)^2 - 2\frac{m_N}{M} \mathbf{P}_{\text{cm}} \cdot \sum_{j=1}^{N-1} \mathbf{p}'_j + \frac{m_N^2}{M^2} P_{\text{cm}}^2 \right] \\ &= \frac{P_{\text{cm}}^2}{2M} + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{2} \left( \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_N} \right) p_i'^2 + \frac{1}{m_N} \sum_{i>j=1}^{N-1} \mathbf{p}'_i \cdot \mathbf{p}'_j. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Tous les termes où apparaissent à la fois  $\mathbf{p}'_i$  et  $\mathbf{P}_{\text{cm}}$  se sont simplifiés. Les termes dépendant du centre de masse et les termes du mouvement relatif sont séparés.

A cause du traitement particulier de  $\mathbf{r}_N$ , nous devons distinguer deux cas pour les termes de l'énergie potentielle. Pour  $i, j = 1, \dots, N - 1$ , la définition (4.29) utilisée dans (4.14) donne immédiatement

$$V_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = V_{ij}(|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|). \quad (4.36)$$

Si  $j = N$ , on a pour  $i = 1, \dots, N - 1$ ,

$$V_{iN}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_N|) = V_{iN}(r'_i). \quad (4.37)$$

L'énergie potentielle devient donc

$$V = \sum_{i=1}^{N-1} V_{iN}(r'_i) + \sum_{i>j=1}^{N-1} V_{ij}(|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|). \quad (4.38)$$

Elle est complètement indépendante de la coordonnée  $\mathbf{R}_{\text{cm}}$  du centre de masse. Cette propriété n'est pas étonnante : l'énergie potentielle est invariante par translation et ne peut dépendre de  $\mathbf{R}_{\text{cm}}$  qui n'est pas invariant. Le premier terme de (4.38) correspond à des particules fictives de coordonnées  $\mathbf{r}'_i$  dans des potentiels centraux. Le dernier terme correspond à des interactions à deux corps entre ces particules fictives.

En rassemblant les résultats (4.35) et (4.38), nous pouvons écrire l'hamiltonien sous la forme

$$H = \frac{P_{\text{cm}}^2}{2M} + H_{\text{int}} \quad (4.39)$$

où apparaît l'*hamiltonien interne*

$$\begin{aligned} H_{\text{int}} = & \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{2} \left( \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_N} \right) p_i'^2 + \frac{1}{m_N} \sum_{i>j=1}^{N-1} \mathbf{p}'_i \cdot \mathbf{p}'_j \\ & + \sum_{i=1}^{N-1} V_{iN}(r'_i) + \sum_{i>j=1}^{N-1} V_{ij}(|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|). \end{aligned} \quad (4.40)$$

La décomposition (4.39) est très générale et ne dépend pas du choix particulier de coordonnées  $\mathbf{r}'_i$  que nous avons fait à l'équation (4.29). Nous en discutons les conséquences au §4.4.4.

L'hamiltonien interne (4.40) est un opérateur qui agit dans l'espace interne  $\mathcal{E}_{\text{int}}$ . Sa forme dépend du choix de coordonnées (voir l'annexe 4A). Discutons les différents termes de (4.40). Le premier terme est un terme cinétique normal où les masses  $m_i$  sont remplacées par  $m_i m_N / (m_i + m_N)$ . Comme nous l'avons dit plus haut, les troisième et quatrième termes sont respectivement des potentiels centraux à un corps et des potentiels d'interaction à deux corps.

Le deuxième terme de (4.40) est le plus inhabituel. En physique atomique, où la masse d'une des particules (le noyau) est beaucoup plus grande que celles des autres (les électrons), on l'appelle terme de *polarisation de masse*. Si nous choisissons le noyau comme particule  $N$ , le coefficient  $1/m_N$  du terme de polarisation de masse est beaucoup plus petit que les autres coefficients  $1/m_i$  (d'un facteur de l'ordre de  $1800A$  où  $A$  est le nombre de masse du noyau). Dans ce cas le terme de polarisation de masse est petit et peut en général être négligé ou traité comme une perturbation (chapitre 7). L'hamiltonien  $H_{\text{int}}$  se réduit alors à une somme de termes cinétiques et de termes potentiels habituels. Le système de coordonnées (4.29) et l'hamiltonien (4.40) sont donc surtout utiles en physique atomique. Un autre système de coordonnées utile est décrit à l'annexe 4A.

Pour  $N = 2$ , avec la *masse réduite*

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{M}, \quad (4.41)$$

l'hamiltonien interne (4.40) s'écrit

$$H_{\text{int}} = \frac{p^2}{2\mu} + V(r) \quad (4.42)$$

puisque un terme de polarisation de masse est impossible ici.

#### 4.4.4 Energies et états propres

L'hamiltonien  $H$  commute avec  $\mathbf{P}_{\text{cm}}$ . D'après (4.39),  $H_{\text{int}}$  commute aussi,

$$[H_{\text{int}}, \mathbf{P}_{\text{cm}}] = 0. \quad (4.43)$$

La relation (4.43) est évidente puisque  $\mathbf{P}_{\text{cm}}$  et  $H_{\text{int}}$  agissent dans deux espaces différents dont  $\mathcal{E}$  est le produit tensoriel. Nous allons rechercher les états propres de (4.39) sous forme de produits tensoriels d'états de  $\mathcal{E}_{\text{cm}}$  et  $\mathcal{E}_{\text{int}}$  en exploitant la propriété (4.11).

Supposons que nous connaissions les états propres et les valeurs propres de  $H_{\text{int}}$ ,

$$H_{\text{int}}|\phi_{\text{int}}\rangle = E_{\text{int}}|\phi_{\text{int}}\rangle. \quad (4.44)$$

D'après (4.24), nous avons aussi

$$\frac{P_{\text{cm}}^2}{2M}|\mathbf{K}\rangle = \frac{\hbar^2 K^2}{2M}|\mathbf{K}\rangle. \quad (4.45)$$

Le propriété (4.11) appliquée à (4.39) permet donc d'écrire

$$H|\psi\rangle = \left( \frac{P_{\text{cm}}^2}{2M} + H_{\text{int}} \right) |\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (4.46)$$

avec

$$|\psi\rangle = |\mathbf{K}\rangle \otimes |\phi_{\text{int}}\rangle \quad (4.47)$$

et

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + E_{\text{int}}. \quad (4.48)$$

Ces relations nous montrent que si nous avons les solutions du problème (4.44) à  $N - 1$  coordonnées, nous avons automatiquement les solutions du problème (4.46) à  $N$  coordonnées. Les décompositions (4.47) et (4.48) sont tout-à-fait générales et peuvent être appliquées d'office lors de l'étude de tout système *isolé*. Elles peuvent ne pas être valables en présence de champs extérieurs.

Si nous choisissons le système de coordonnées (4.28) et (4.29), nous pouvons écrire immédiatement (sans calculs supplémentaires) l'hamiltonien (4.40) pour tenter de résoudre le problème. Bien entendu, la recherche des états propres de (4.40) peut être très difficile et nécessiter des méthodes d'approximation comme celles présentées au chapitre 7.

## Annexe 4A: Coordonnées de Jacobi

Un système de coordonnées internes concurrent de (4.29) a été imaginé par Jacobi. Ce système peut être plus intéressant quand aucune particule n'est beaucoup plus lourde que toutes les autres comme, par exemple, en physique nucléaire.

Les coordonnées de Jacobi sont définies pour  $i = 1, \dots, N - 1$  par

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_{i+1} - \frac{1}{M_i} \sum_{j=1}^i m_j \mathbf{r}_j \quad (4A.1)$$

avec

$$M_i = \sum_{j=1}^i m_j. \quad (4A.2)$$

Chacune de ces coordonnées est la coordonnée relative entre une particule ( $i + 1$ ) et le centre de masse de toutes les précédentes (1 à  $i$ ). De (4A.1) et (4.28), on déduit

$$\mathbf{p}_1 = \frac{m_1}{M} \mathbf{P}_{\text{cm}} - \sum_{j=1}^{N-1} \frac{m_1}{M_j} \mathbf{p}'_j \quad (4A.3)$$

et

$$\mathbf{p}_i = \frac{m_i}{M} \mathbf{P}_{\text{cm}} + \mathbf{p}'_{i-1} - \sum_{j=i}^{N-1} \frac{m_i}{M_j} \mathbf{p}'_j \quad (4A.4)$$

pour  $i = 2, \dots, N$ .

L'énergie cinétique s'écrit

$$T = \frac{P_{\text{cm}}^2}{2M} + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{2} \left( \frac{1}{m_{i+1}} + \frac{1}{M_i} \right) p_i'^2. \quad (4A.5)$$

Cette expression est beaucoup plus simple que (4.35) : il n'apparaît pas de termes de la forme  $\mathbf{p}'_i \cdot \mathbf{p}'_j$ . Par contre, l'énergie potentielle est plus compliquée. De (4A.1), on déduit

$$\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}'_1, \quad (4A.6)$$

$$\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i = \mathbf{r}'_i - \frac{M_{i-1}}{M_i} \mathbf{r}'_{i-1} \quad (4A.7)$$

pour  $i = 2, \dots, N - 1$ . A partir de cette expression, on peut calculer pour  $i > j$ ,

$$\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j = \sum_{k=j}^{i-1} (\mathbf{r}_{k+1} - \mathbf{r}_k) \quad (4A.8)$$

ou

$$\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j = \mathbf{r}'_{i-1} + \sum_{k=j+1}^{i-1} \frac{m_k}{M_k} \mathbf{r}'_{k-1} - \frac{M_{j-1}}{M_j} \mathbf{r}'_{j-1} \quad (4A.9)$$

avec  $M_0 \equiv 0$ .

Avec (4A.5) et (4A.9), on peut écrire l'hamiltonien sous la forme (4.39) avec un hamiltonien interne différent de (4.40). Cet hamiltonien est tout particulièrement utilisé pour les systèmes de trois particules de masses quelconques.

## Annexe 4B: Systèmes de deux particules

Tout ce que nous avons vu précédemment s'applique bien entendu pour  $N = 2$ . Cependant, l'importance de ce cas particulier fait qu'il mérite un traitement séparé.

L'hamiltonien (4.12) du système est donné par

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|). \quad (4B.1)$$

Les coordonnées (4.28) et (4.29) deviennent respectivement

$$\mathbf{R}_{\text{cm}} = \frac{1}{M}(m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2), \quad (4B.2)$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2. \quad (4B.3)$$

Les impulsions correspondantes sont données par (4.32) et (4.33),

$$\mathbf{P}_{\text{cm}} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, \quad (4B.4)$$

$$\mathbf{p} = \frac{1}{M}(m_2\mathbf{p}_1 - m_1\mathbf{p}_2). \quad (4B.5)$$

Le moment cinétique orbital du mouvement relatif est défini par

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \frac{1}{M}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \times (m_2\mathbf{p}_1 - m_1\mathbf{p}_2). \quad (4B.6)$$

Les différents moments cinétiques orbitaux vérifient les relations

$$\mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 = \mathbf{r}_1 \times \mathbf{p}_1 + \mathbf{r}_2 \times \mathbf{p}_2 = \mathbf{R}_{\text{cm}} \times \mathbf{P}_{\text{cm}} + \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{L}_{\text{cm}} + \mathbf{L}. \quad (4B.7)$$

Enfin, l'hamiltonien interne (4.40) s'écrit

$$H_{\text{int}} = \frac{p^2}{2\mu} + V(r) \quad (4B.8)$$

avec la masse réduite (4.41).

L'hamiltonien (4B.8) nous est bien connu. C'est celui que nous avons étudié tout au long du chapitre 1. La masse  $m$  de la particule du chapitre 1 représente la masse réduite  $\mu$  du système. Tout ce que nous avons vu au chapitre 1 est donc, avec (4.47) et (4.48), immédiatement valable pour un système de deux particules. C'est par exemple le cas pour le potentiel coulombien attractif qui nous fournit les propriétés de l'atome d'hydrogène et d'autres systèmes similaires qui sont décrits à l'annexe 4C.

Les états propres de (4B.1) sont donnés par (4.47) où  $|\phi_{\text{int}}\rangle$  est un état propre de (4B.8). Les fonctions d'onde du système s'écrivent

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | \psi \rangle = \langle \mathbf{R}_{\text{cm}} \mathbf{r} | \psi \rangle = \langle \mathbf{R}_{\text{cm}} | \mathbf{K} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_{\text{int}} \rangle, \quad (4B.9)$$

où nous avons utilisé (4B.2) et (4B.3) pour réaliser la décomposition des états  $|\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2\rangle$  [éq. (4.17)] dans  $\mathcal{E}_{\text{cm}} \otimes \mathcal{E}_{\text{int}}$  [éq. (4.27)]. L'expression (4B.9) donne, avec (4.25),

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{\text{cm}}} \phi_{\text{int}}(\mathbf{r}). \quad (4B.10)$$

Définissons l'opérateur de parité interne  $\Pi$ , qui n'agit que dans  $\mathcal{E}_{\text{int}}$ , par

$$\Pi\phi_{\text{int}}(\mathbf{r}) = \phi_{\text{int}}(-\mathbf{r}). \quad (4\text{B.11})$$

D'après (4B.3),  $\Pi$  effectue donc la transformation

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \rightarrow -\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1. \quad (4\text{B.12})$$

La fonction d'onde (4B.10) ou l'état (4.47) nous montrent que l'ECOC correspondant de  $H$  est

$$\{H, \mathbf{P}_{\text{cm}}, L^2, L_z, \Pi\}, \quad (4\text{B.13})$$

où  $\mathbf{L}$  est le moment cinétique orbital relatif (4B.6). En effet,  $\mathbf{P}_{\text{cm}}$  agit dans  $\mathcal{E}_{\text{cm}}$  tandis que  $L^2$ ,  $L_z$  et  $\Pi$  agissent dans  $\mathcal{E}_{\text{int}}$ . L'impulsion totale commute avec  $H$  [éq. (4.20)], et  $\mathbf{L}$  et  $\Pi$  commutent avec  $H_{\text{int}}$ .

Remarquons enfin que l'opérateur  $\Pi$  n'est pas l'opérateur  $\tilde{\Pi}$  qui inverse les deux coordonnées

$$\tilde{\Pi}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(-\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_2). \quad (4\text{B.14})$$

Cet opérateur  $\tilde{\Pi}$  ne commute pas avec  $\mathbf{P}_{\text{cm}}$ .

## Annexe 4C: Systèmes hydrogénéoïdes

Un système constitué de deux particules de charges opposées qui n'interagissent que par un potentiel coulombien est appelé un *système hydrogénéoïde*. En plus de l'atome d'hydrogène et des ions à un électron que l'on rencontre dans la nature, un certain nombre d'autres systèmes à courte durée de vie peuvent être étudiés. En première approximation, ils sont tous décrits par la même équation de Schrödinger.

Pour une particule de masse  $m_1$  et de charge  $Ze > 0$  et une particule de masse  $m_2$  et de charge  $-e$ , l'équation (4.42) s'écrit en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (4C.1)$$

D'après (1C.5), choisissons l'unité d'énergie

$$\frac{\hbar^2}{2\mu a^2} = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a} := -E_1, \quad (4C.2)$$

ce qui donne l'unité de longueur

$$a = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{Z\mu e^2} = \frac{m_e}{\mu} \frac{a_0}{Z}, \quad (4C.3)$$

où  $m_e$  est la masse de l'électron et  $a_0$  est le rayon de Bohr défini par (1C.2). L'unité d'énergie donnée par (4C.2) s'écrit alors sous la forme

$$-E_1 = Z^2 \frac{\mu}{m_e} \text{Ryd}. \quad (4C.4)$$

Avec ces unités, l'équation (4C.1) s'écrit exactement comme à l'annexe 1C où est décrit le comportement d'une particule dans un potentiel coulombien attractif. Les fonctions d'onde sont données par (1.56) et (1C.9).

Tous les systèmes hydrogénéoïdes possèdent donc les mêmes types de fonctions d'onde radiales (1C.9) et les mêmes énergies  $-1/n^2$  [éq. (1C.7)]. En utilisant les valeurs des unités (4C.2) et (4C.3), on obtient donc les énergies des états liés,

$$E_n = -\frac{1}{n^2} |E_1| = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{\mu}{m_e} \text{Ryd}. \quad (4C.5)$$

De tous ces systèmes, le mieux connu est l'*atome d'hydrogène* constitué d'un proton  $p$  et d'un électron  $e^-$ . Comme le montre le tableau 4C.1, ses unités de longueur et d'énergie diffèrent de  $a_0$  et du Rydberg par environ 0.05 %. Dans cet atome, on peut remplacer l'électron par d'autres particules de charge  $-e$ . Le muon  $\mu^-$  est une particule qui a les mêmes propriétés que l'électron mais sa masse est 207 fois plus grande que  $m_e$ . Avec un proton, il peut constituer un *atome muonique* tant que le muon ne se désintègre pas (en un électron et d'autres particules). L'antiproton  $\bar{p}$  est l'antiparticule du proton; il a la même masse mais la charge opposée. Le *protonium* constitué d'un proton et d'un antiproton est aussi un système hydrogénéoïde dans la mesure où l'on peut négliger l'interaction nucléaire entre ces deux particules, c'est-à-dire si  $l$  est assez grand pour que la probabilité de présence des deux antiparticules au même point soit

faible. L'énergie du protonium est convertie sous forme d'autres particules et d'énergie cinétique quand  $p$  et  $\bar{p}$  s'annihilent.

Dans d'autres systèmes hydrogénoïdes comportant un électron, le proton est remplacé par d'autres particules de charge positive. Les plus simples sont obtenus en ionisant des atomes plus lourds que l'hydrogène jusqu'à ce qu'ils ne gardent qu'un seul électron. On étudie ces systèmes expérimentalement jusqu'à  $U^{91+}$ . Le nombre de masse  $A$  du noyau modifie les valeurs de  $a$  et de  $-E_1$  par rapport à celles de l'hydrogène en les rapprochant de  $a_0$  et Ryd. Le muon  $\mu^+$  est l'antiparticule de  $\mu^-$  et constitue avec un électron le *muonium* dont la durée de vie est conditionnée par la désintégration du muon. Un positron  $e^+$ , antiparticule de l'électron  $e^-$ , et un électron forment le *positronium*. Comme le protonium, le positronium finit par s'annihiler. Sa masse est totalement convertie en énergie sous la forme de deux ou de trois photons. Enfin, un antiproton et un positron forment l'*antihydrogène* qui, isolé, est stable.

Les propriétés de ces systèmes peuvent être déduites de leurs unités de longueur et d'énergie dont de bonnes approximations sont données dans le tableau 4C.1. Notons que les propriétés de l'antihydrogène sont indiscernables de celles de l'hydrogène.

Ces différents systèmes hydrogénoïdes sont intéressants pour tester la mécanique quantique. En première approximation, leur spectre est donné par (4C.5). Les écarts par rapport à ces énergies sont petits mais varient d'un système à l'autre. Dans certains cas (positronium, muonium), ils sont prédits avec grande précision par des extensions de la mécanique quantique de Schrödinger et permettent donc de vérifier la validité de différentes corrections relativistes. Dans d'autres cas, ils permettent d'étudier certaines propriétés d'une des particules (rayon du noyau dans les atomes muoniques), leur interaction (interaction nucléaire entre un proton et un antiproton dans le protonium) ou une symétrie de la nature (comparaison de l'hydrogène et de l'antihydrogène).

TABLE 4C.1 – Unités de longueur  $a$  [éq. (4C.3)] et d'énergie  $-E_1$  [éq. (4C.4)] de divers systèmes hydrogénoïdes.

Système	$m_1/m$	$m_2/m$	$a/a_0$	$-E_1/\text{Ryd}$
Atome d'hydrogène ( $p e^-$ )	1836	1	$1 + \frac{1}{1836}$	$1 - \frac{1}{1836}$
Atome muonique ( $p \mu^-$ )	1836	207	$\frac{1}{186}$	186
Protonium ( $p \bar{p}$ )	1836	1836	$\frac{1}{918}$	918
Ions à un électron	1836A	1	$\frac{1}{Z} + \frac{1}{1836AZ}$	$Z^2 - \frac{Z^2}{1836A}$
Muonium ( $\mu^+ e^-, \mu^- e^+$ )	207	1	$1 + \frac{1}{207}$	$\frac{207}{208}$
Positronium ( $e^+ e^-$ )	1	1	2	$\frac{1}{2}$
Antihydrogène ( $\bar{p} e^+$ )	1836	1	$1 + \frac{1}{1836}$	$1 - \frac{1}{1836}$



# Chapitre 5

## L'oscillateur harmonique

### 5.1 Introduction

L'oscillateur harmonique joue un rôle important en physique classique ou quantique car il apparaît de manière approchée chaque fois qu'un système décrit de petits mouvements autour d'une position d'équilibre. En effet, plaçons-nous dans un cas à une dimension. Un potentiel quelconque  $V(x)$  peut s'écrire au voisinage d'un minimum sous la forme

$$V(x) = V(x_0) + \frac{1}{2}(x - x_0)^2 V''(x_0) + O[(x - x_0)^3], \quad (5.1)$$

lorsque  $x$  est suffisamment proche de la position  $x_0$  du minimum. L'équation (5.1) n'est rien d'autre qu'un développement de Taylor de  $V(x)$  où l'on a tenu compte de la condition

$$V'(x_0) = 0 \quad (5.2)$$

qui est satisfaite aux endroits où le système est en équilibre. Si les termes d'ordre  $(x - x_0)^3$  sont négligés dans (5.1), l'oscillateur est dit *harmonique*. Les termes d'ordre supérieur ou égal à trois représentent des corrections *anharmoniques*.

Des oscillateurs à une ou plusieurs dimensions jouent un rôle important en physique quantique. Ils permettent de décrire différents phénomènes de vibrations d'atomes autour d'une position d'équilibre dans une molécule ou dans un réseau cristallin. Ils permettent aussi de décrire, mais de façon plus approximative, les vibrations de la surface d'un noyau atomique ainsi que les mouvements des protons et des neutrons dans ce noyau. La *pulsation*  $\omega$  de l'oscillateur est donnée par

$$\omega = \sqrt{V''(x_0)/m}, \quad (5.3)$$

où  $m$  est la masse de la particule qui oscille et où  $V''(x_0)$  est positif au voisinage d'un minimum. La mesure des fréquences d'oscillation de ces systèmes fournit des informations partielles sur le potentiel dans lequel la particule est plongée, c'est-à-dire en fait sur l'interaction entre les différentes particules du système.

L'oscillateur harmonique apparaît aussi dans l'étude de la quantification du champ électromagnétique. L'état de ce champ est régi par les équations de Maxwell et leur quantification conduit à une équation formellement identique à celle d'un oscillateur

(voir le cours de Physique Nucléaire). Mais dans ce cas, les changements de modes de vibration représentent l'apparition (ou la disparition) de particules, appelées *photons*, qui correspondent à des quanta de champ électromagnétique.

L'oscillateur harmonique présente aussi l'intérêt de permettre d'illustrer l'emploi du formalisme de la mécanique quantique. En effet, nous allons résoudre le problème dans l'espace des états, sans passer par la résolution d'une équation différentielle en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ . La *méthode algébrique* que nous allons utiliser est un cas particulier d'une méthode générale très utile en mécanique quantique et en théorie des groupes, que nous emploierons encore au chapitre 6 lors de la théorie des moments cinétiques. Dans cette approche algébrique, nous définissons des opérateurs qui font apparaître ou disparaître des quanta d'énergie, les opérateurs de *création* et d'*annihilation*. Lorsque ce formalisme est appliqué au champ électromagnétique, les quanta d'énergie qui apparaissent et disparaissent sont des particules, les photons, et la création ou l'annihilation d'un quantum décrivent respectivement l'apparition d'une particule supplémentaire ou la disparition d'une particule existante. Ces variations du nombre de particules ne sont pas possibles en mécanique quantique non relativiste et nécessitent une extension du formalisme décrit au chapitre 3.

Enfin, la quantification de l'oscillateur harmonique à une dimension permet une étude simple de l'oscillateur harmonique à trois dimensions déjà rencontré à l'annexe 1B. Elle permet même de quantifier aisément un oscillateur harmonique à un nombre quelconque de dimensions.

## 5.2 Quantification de l'oscillateur harmonique à une dimension

### 5.2.1 Hamiltonien

L'hamiltonien de l'oscillateur harmonique est donné par

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \quad (5.4)$$

où  $m$  est la masse de la particule. Les notations  $x$  et  $p$  représentent respectivement les opérateurs position et impulsion d'une particule qui se meut dans un espace physique à une seule dimension. Nous appellerons  $\mathcal{E}_x$  l'espace des états correspondants.

Choisissons les unités

$$\hbar = m = \omega = 1 \quad (5.5)$$

et l'hamiltonien devient

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + x^2). \quad (5.6)$$

Les unités de longueur  $\sqrt{\hbar/m\omega}$  et d'énergie  $\hbar\omega$  sont expliquées dans PQS et à l'annexe 1B. Nous allons quantifier l'opérateur  $H$  en travaillant uniquement dans l'espace  $\mathcal{E}_x$  sans utiliser la représentation  $|x\rangle$  et la notion de fonction d'onde. Pour cela, nous définissons deux opérateurs importants.

## 5.2.2 Opérateurs de création et d'annihilation

L'opérateur d'annihilation est défini par

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(x + ip). \quad (5.7)$$

C'est une combinaison linéaire des observables  $x$  et  $p$  mais ce n'est pas un opérateur hermitique puisque les coefficients de cette combinaison linéaire ne sont pas tous réels. L'adjoint de  $a$  est l'opérateur de création

$$a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(x - ip). \quad (5.8)$$

Les relations (5.7) et (5.8) peuvent être inversées, ce qui fournit des expressions de  $x$  et de  $p$ ,

$$x = \frac{1}{\sqrt{2}}(a^\dagger + a), \quad (5.9)$$

$$p = \frac{i}{\sqrt{2}}(a^\dagger - a), \quad (5.10)$$

qui sont utiles dans la suite.

Les opérateurs  $a$  et  $a^\dagger$  vérifient la relation de commutation

$$[a, a^\dagger] = \frac{1}{2}[x + ip, x - ip] = -i[x, p]$$

ou, avec  $[x, p] = i$  [éq. (2.89)],

$$[a, a^\dagger] = 1. \quad (5.11)$$

Cette relation est équivalente à la relation de commutation canonique (2.89) dans un cas à une dimension.

L'opérateur compteur

$$N = a^\dagger a \quad (5.12)$$

est hermitique puisque son adjoint s'écrit

$$N^\dagger = (a^\dagger a)^\dagger = a^\dagger a = N \quad (5.13)$$

en utilisant (2.45). Avec (5.11),  $N$  devient

$$N = aa^\dagger - 1. \quad (5.14)$$

Etudions les relations de commutation de cet opérateur avec  $a$  et  $a^\dagger$ . Avec (2.31), on obtient

$$[N, a] = [a^\dagger, a]a$$

et donc, en utilisant (5.11),

$$[N, a] = -a. \quad (5.15)$$

On a de même

$$[N, a^\dagger] = a^\dagger. \quad (5.16)$$

Les relations (5.11), (5.15) et (5.16) montrent que les commutateurs de  $a, a^\dagger$  et  $N$  s'expriment uniquement à partir de ces mêmes opérateurs et de l'identité. Si l'on tient compte des relations

$$[a, 1] = [a^\dagger, 1] = [N, 1] = 0, \quad (5.17)$$

on voit que tous les commutateurs des quatre opérateurs  $a, a^\dagger, N$  et  $1$  s'expriment à partir de combinaisons linéaires de ces seuls opérateurs. Dans ce cas, on dit que les opérateurs constituent une *algèbre*. Nous allons utiliser cette algèbre pour quantifier l'hamiltonien par des *méthodes algébriques*.

Nous pouvons exprimer  $N$  à partir de  $x$  et  $p$ . Introduisons les définitions (5.7) et (5.8) dans (5.12),

$$N = \frac{1}{2}(x - ip)(x + ip) = \frac{1}{2}(x^2 + p^2 + i[x, p]) = \frac{1}{2}(x^2 + p^2 - 1).$$

En comparant avec (5.6), nous en déduisons

$$H = N + \frac{1}{2}. \quad (5.18)$$

Il suffit donc de quantifier l'opérateur compteur  $N$  pour connaître les valeurs propres et les états propres de  $H$ .

### 5.2.3 Spectre

Soit un état propre normé  $|\lambda\rangle$  de  $N$  et la valeur propre réelle  $\lambda$  correspondante,

$$N|\lambda\rangle = \lambda|\lambda\rangle. \quad (5.19)$$

Nous allons d'abord établir quelques propriétés de  $\lambda$  et  $|\lambda\rangle$ .

1. *Les valeurs propres de  $N$  sont positives ou nulles.*

En effet, (5.19) fournit

$$\lambda = \langle \lambda | N | \lambda \rangle = \langle \lambda | a^\dagger a | \lambda \rangle = \|a|\lambda\rangle\|^2 \geq 0, \quad (5.20)$$

en utilisant (5.12) et la définition (2.8) de la norme.

2. *Le ket  $a|\lambda\rangle$  est nul si  $\lambda = 0$  ou vecteur propre de  $N$  avec la valeur propre  $\lambda - 1$  si  $\lambda > 0$ .*

Si  $\lambda = 0$ ,  $\|a|\lambda\rangle\| = 0$  d'après (5.20) et le ket  $a|\lambda\rangle$  est donc nul. Si  $\lambda > 0$ , en appliquant (5.15) au ket  $|\lambda\rangle$ , on obtient

$$N(a|\lambda\rangle) = aN|\lambda\rangle - a|\lambda\rangle = (\lambda - 1)a|\lambda\rangle$$

avec l'aide de (5.19). Comme la valeur propre est abaissée d'une unité, l'opérateur d'annihilation est aussi appelé *opérateur abaisseur*.

3. Le ket  $a^\dagger|\lambda\rangle$  est vecteur propre de  $N$  avec la valeur propre  $\lambda + 1$ .  
Le ket  $a^\dagger|\lambda\rangle$  n'est pas nul puisque

$$\|a^\dagger|\lambda\rangle\|^2 = \langle\lambda|aa^\dagger|\lambda\rangle = \langle\lambda|N + 1|\lambda\rangle = \lambda + 1 > 0,$$

[éqs. (5.14) et (5.20)]. Il est donc vecteur propre de  $N$  d'après (5.16) et (5.19),

$$N(a^\dagger|\lambda\rangle) = a^\dagger N|\lambda\rangle + a^\dagger|\lambda\rangle = (\lambda + 1)a^\dagger|\lambda\rangle$$

et la valeur propre est  $\lambda + 1$ . L'opérateur de création est aussi appelé *opérateur élévateur*.

Nous allons nous appuyer sur ces propriétés pour montrer que *le spectre de  $N$  est constitué des entiers positifs*. Dans ce but, nous allons utiliser une méthode de "descente infinie". Nous allons supposer que  $\lambda$  n'est pas entier et montrer que l'on aboutit à une contradiction. Soit  $\lambda \notin \mathbf{N}$  et  $n$  le plus grand entier inférieur à  $\lambda$

$$n < \lambda < n + 1. \quad (5.21)$$

La suite de vecteurs  $a|\lambda\rangle, a^2|\lambda\rangle, \dots, a^n|\lambda\rangle$  correspond à des valeurs propres  $\lambda - 1, \lambda - 2, \dots, \lambda - n$  en appliquant plusieurs fois la propriété 2. Chacun des vecteurs est différent de 0. Appliquons  $a$  à  $a^n|\lambda\rangle$ ; comme  $\lambda - n$  n'est pas nul, le vecteur  $a^{n+1}|\lambda\rangle$  est vecteur propre de  $N$  avec la valeur propre  $\lambda - n - 1$ . Ce vecteur correspond à une valeur propre négative, en contradiction avec la propriété 1. L'hypothèse (5.21) est donc fautive et  $\lambda$  doit être entier.

Si  $\lambda$  est entier ( $\lambda = n$ ), le vecteur  $a^{n+1}|n\rangle$  est nul d'après la propriété 2 et il n'y a plus de contradiction. Le ket  $a^n|n\rangle$  correspond à une valeur propre nulle. Nous noterons ce ket  $|0\rangle$  dans la suite.

En appliquant l'opérateur  $a^\dagger$  à  $|0\rangle$ , puis à  $a^\dagger|0\rangle$  et ainsi de suite, on construit une suite illimitée de vecteurs propres de  $N$  en utilisant la propriété 3. Les valeurs propres de  $N$  sont notées  $n (\in \mathbf{N})$  à partir de maintenant,

$$N|n\rangle = n|n\rangle. \quad (5.22)$$

Les valeurs propres de  $H$  sont d'après (5.18) données par

$$H|n\rangle = (n + \frac{1}{2})|n\rangle. \quad (5.23)$$

Le spectre de l'oscillateur est donc quantifié. Dans d'autres systèmes d'unités que (5.5), les énergies s'écrivent

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega. \quad (5.24)$$

Cette formule très importante montre que les états de l'oscillateur sont espacés de  $\hbar\omega$  et que l'énergie de l'état fondamental ( $n = 0$ ) vaut  $\frac{1}{2}\hbar\omega$  (figure 5.1). Les opérateurs  $a^\dagger$  et  $a$  font respectivement augmenter et diminuer l'énergie de  $\hbar\omega$ : ils correspondent respectivement à la création ou à l'annihilation d'un quantum  $\hbar\omega$ . Comme son nom l'indique, l'opérateur compteur  $N$  compte dans (5.22) le nombre de quanta  $\hbar\omega$  qui s'ajoutent à l'énergie  $\frac{1}{2}\hbar\omega$  de l'état fondamental.

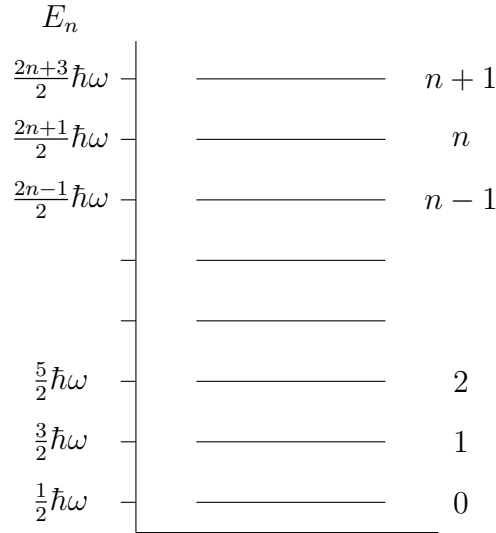


FIGURE 5.1 – Spectre de l’oscillateur harmonique à une dimension.

### 5.2.4 Etats propres

Définissons de façon plus précise l’état fondamental  $|0\rangle$  rencontré au paragraphe précédent. A une phase près, il est défini par le propriété 2,

$$a|0\rangle = 0 \quad (5.25)$$

et par la condition de normalisation

$$\langle 0|0\rangle = 1. \quad (5.26)$$

L’état  $|0\rangle$  est souvent appelé le *vide* car il ne contient aucun quantum selon (5.22). Si les quanta correspondent à des particules comme les photons, il représente l’état “pas de particule”. Remarquons que l’énergie correspondante, appelée *énergie du vide*, n’est pas nulle comme le montre (5.24).

D’après la propriété 3 du §5.2.3, l’état  $n = 1$  est donné par

$$|1\rangle = C_1 a^\dagger |0\rangle,$$

où  $C_1$  est une constante de normalisation. Cette constante doit vérifier

$$1 = \langle 1|1\rangle = |C_1|^2 \langle 0|a a^\dagger |0\rangle = |C_1|^2 \langle 0|N + 1|0\rangle = |C_1|^2,$$

d’après (5.14) et (5.22). La phase de  $C_1$  reste indéterminée et nous choisissons donc

$$C_1 = 1.$$

Poursuivons la construction des états propres par récurrence

$$|n\rangle = C_n a^\dagger |n-1\rangle$$

avec

$$1 = \langle n|n \rangle = |C_n|^2 \langle n-1|N+1|n-1 \rangle = n|C_n|^2.$$

Ici aussi nous choisissons la valeur positive

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{n}}.$$

On obtient donc la relation de récurrence

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} a^\dagger |n-1\rangle. \quad (5.27)$$

Si nous itérons sur cette relation, nous obtenons

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle \quad (5.28)$$

qui définit un état à  $n$  quanta par  $n$  créations d'un quantum à partir du vide. A l'annexe 5A, les fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique sont retrouvées à partir de ces états en passant en représentation  $x$ .

Nous pouvons à présent énoncer les principales propriétés des états propres de l'oscillateur harmonique. Les états  $|n\rangle$  possèdent les propriétés habituelles des états propres d'une observable. D'après (2.77), ils vérifient les relations d'orthonormalité

$$\langle n|n'\rangle = \delta_{nn'} \quad (5.29)$$

tandis que (2.78) fournit la relation de fermeture

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = 1. \quad (5.30)$$

La relation (5.27) peut s'écrire sous la forme

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle. \quad (5.31)$$

La relation correspondante pour l'opérateur d'annihilation est

$$a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle. \quad (5.32)$$

En effet, en utilisant (5.27) et (5.14), on obtient

$$a |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} a a^\dagger |n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} (N+1) |n-1\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle.$$

Une représentation matricielle des propriétés des opérateurs  $a$  et  $a^\dagger$  est présentée à l'annexe 5B.

En combinant (5.31) et (5.32) avec (5.9) et (5.10), on obtient

$$x |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{n+1} |n+1\rangle + \sqrt{n} |n-1\rangle) \quad (5.33)$$

et

$$p |n\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} (\sqrt{n+1} |n+1\rangle - \sqrt{n} |n-1\rangle). \quad (5.34)$$

Ces relations sont utiles pour calculer des éléments de matrice comme ceux de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle de (5.6).

### 5.3 L'oscillateur harmonique à trois dimensions

L'oscillateur harmonique à trois dimensions est aussi étudié à l'annexe 1B avec une approche différente. Soit l'hamiltonien correspondant au potentiel central  $V(r) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$  [éq. (1B.1)] dans les unités (5.5),

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + r^2) \quad (5.35)$$

que nous considérons dans l'espace des états  $\mathcal{E}$  et pas en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  comme à l'annexe 1B.

L'espace des états à trois dimensions  $\mathcal{E}$  peut être considéré comme un produit tensoriel d'espaces à une dimension,

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_x \otimes \mathcal{E}_y \otimes \mathcal{E}_z. \quad (5.36)$$

En nous basant sur cette décomposition, nous pouvons écrire (5.35) sous la forme

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2}(p_x^2 + x^2) + \frac{1}{2}(p_y^2 + y^2) + \frac{1}{2}(p_z^2 + z^2) \\ &= H_x + H_y + H_z, \end{aligned} \quad (5.37)$$

où les opérateurs  $H_x$ ,  $H_y$  et  $H_z$  agissent respectivement dans  $\mathcal{E}_x$ ,  $\mathcal{E}_y$  et  $\mathcal{E}_z$ . L'équation (5.37) est une écriture simplifiée de

$$H = H_x \otimes 1_y \otimes 1_z + 1_x \otimes H_y \otimes 1_z + 1_x \otimes 1_y \otimes H_z,$$

comme nous l'avons vu à l'équation (4.10).

La quantification de l'hamiltonien (5.35) ou (5.37) devient très simple en utilisant (4.11) et (5.23). Les états propres sont donnés par

$$|n_x n_y n_z\rangle = |n_x\rangle \otimes |n_y\rangle \otimes |n_z\rangle \quad (5.38)$$

et les valeurs propres par

$$E_n = n + \frac{3}{2} \quad (5.39)$$

[éq. (1B.4)] mais avec

$$n = n_x + n_y + n_z. \quad (5.40)$$

D'après (4.4) et (5.29), les états propres vérifient les relations d'orthonormalité

$$\langle n_x n_y n_z | n'_x n'_y n'_z \rangle = \delta_{n_x n'_x} \delta_{n_y n'_y} \delta_{n_z n'_z}. \quad (5.41)$$

Les valeurs propres sont dégénérées. Leur dégénérescence est donnée par

$$g_n = \sum_{n_x=0}^n (n+1-n_x) = (n+1)^2 - \frac{1}{2}n(n+1) = \frac{1}{2}(n+1)(n+2). \quad (5.42)$$

On retrouve ainsi le résultat (1B.10) et une explication du fait que la dégénérescence ne dépend pas de la parité de  $n$  : la formule (5.42) est unique et il ne peut donc y avoir deux valeurs différentes de la dégénérescence.



En représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ , les états (5.38) fournissent les fonctions d'onde

$$\langle \mathbf{r} | n_x n_y n_z \rangle = (2^n n_x! n_y! n_z! \pi^{3/2})^{-1/2} H_{n_x}(x) H_{n_y}(y) H_{n_z}(z) e^{-r^2/2}, \quad (5.43)$$

en utilisant (5A.3) et (5.40). Ces fonctions d'onde ne sont pas identiques à celles fournies par (1.56) et (1B.7), sauf pour  $n = 0$ . Comme (5.43) et (1.56) correspondent chacun à une base orthonormée du même hamiltonien (5.35), il existe une transformation unitaire qui relie ces deux bases. Pour chaque valeur de  $n$ , une matrice unitaire de dimension  $g_n$  permet d'exprimer les vecteurs d'une de ces bases en fonction de l'autre. En effet, la relation de fermeture (1.62) permet d'écrire

$$\langle \mathbf{r} | n_x n_y n_z \rangle = \sum_{n_r l m} \langle \mathbf{r} | n_r l m \rangle \langle n_r l m | n_x n_y n_z \rangle, \quad (5.44)$$

où  $2n_r + l = n_x + n_y + n_z$  à cause de (1B.5) et du théorème 2.2. Les éléments de matrice

$$\langle n_r l m | n_x n_y n_z \rangle = \int \langle \mathbf{r} | n_r l m \rangle^* \langle \mathbf{r} | n_x n_y n_z \rangle d\mathbf{r}$$

s'expriment par des intégrales entre fonctions d'onde des deux bases.

La méthode que nous avons employée ici s'étend sans peine à un oscillateur harmonique à  $D$  dimensions pour lequel

$$H = \sum_{i=1}^D H_i \quad (5.45)$$

dans un espace

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{x_1} \otimes \mathcal{E}_{x_2} \otimes \cdots \otimes \mathcal{E}_{x_D}. \quad (5.46)$$

Les états propres sont

$$|n_1 n_2 \dots n_D\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \cdots \otimes |n_D\rangle \quad (5.47)$$

et les énergies sont données par

$$E_n = n + \frac{D}{2} \quad (5.48)$$

avec

$$n = \sum_{i=1}^D n_i. \quad (5.49)$$

On observe que le nombre 3 apparaissant dans (5.39) n'est rien d'autre que le nombre de dimensions de l'espace physique.

## Annexe 5A: Fonctions d'onde

Les résultats que nous avons trouvés au §5.2.4 ne diffèrent pas de ceux que l'on obtient dans PQS en résolvant l'équation de Schrödinger en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ , c'est-à-dire en recherchant les valeurs propres de  $H$  à partir d'une équation différentielle du second ordre. Nous allons donc nous placer en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  ou plutôt, à une dimension, en représentation  $|x\rangle$ .

La fonction d'onde de l'état fondamental s'obtient en projetant (5.25) sur le bra  $\langle x|$ . Avec (5.7), (2.85) et (2.86), on peut écrire successivement

$$\langle x|a|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\langle x|x+ip|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(x + \frac{d}{dx}\right)\langle x|0\rangle = 0.$$

La solution de cette équation différentielle est

$$\langle x|0\rangle = Ce^{-x^2/2}.$$

La relation de fermeture (2.65) permet d'écrire la condition de normalisation (5.25) sous la forme

$$\langle 0|0\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle 0|x\rangle\langle x|0\rangle dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\langle x|0\rangle|^2 dx = 1.$$

De l'intégrale

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{-1/2} dt = \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi},$$

nous déduisons la valeur  $C = \pi^{-1/4}$  de la constante de normalisation, que nous choisissons réelle positive. La fonction d'onde du vide est donc

$$\langle x|0\rangle = \pi^{-1/4} e^{-x^2/2}, \quad (5A.1)$$

c'est-à-dire une fonction gaussienne.

A partir de  $\langle x|0\rangle$ , nous pouvons construire la fonction d'onde d'un état quelconque en utilisant (5.28) et (5.8),

$$\langle x|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\langle x|(a^\dagger)^n|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}}\left(x - \frac{d}{dx}\right)^n \langle x|0\rangle. \quad (5A.2)$$

Nous allons montrer que cette expression peut s'écrire sous la forme

$$\langle x|n\rangle = (2^n n! \sqrt{\pi})^{-1/2} H_n(x) e^{-x^2/2}, \quad (5A.3)$$

où  $H_n(x)$  est un polynôme d'Hermite. La relation (5A.3) est vraie pour  $n = 0$  car  $H_0(x) = 1$ . Nous allons montrer que si elle est vraie pour le nombre quantique  $n - 1$ , elle l'est encore pour le nombre quantique  $n$ .

Rappelons une définition simple des polynômes d'Hermite

$$H_n(x) = e^{x^2} \left(-\frac{d}{dx}\right)^n e^{-x^2}. \quad (5A.4)$$

Cette relation exprime que les polynômes d'Hermite sont à un signe près les coefficients des dérivées successives de  $e^{-x^2}$ . On obtient ainsi aisément

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1, \\ H_1(x) &= 2x, \\ H_2(x) &= 4x^2 - 2, \\ H_3(x) &= 8x^3 - 12x, \\ &\dots \end{aligned}$$

La relation (5A.4) peut s'écrire sous forme d'une relation de récurrence

$$H_n(x) = e^{x^2} \left( -\frac{d}{dx} \right) e^{-x^2} H_{n-1}(x). \quad (5A.5)$$

Si nous factorisons  $e^{-x^2} H_{n-1}$  dans le membre de droite en  $e^{-x^2/2}$  et  $e^{-x^2/2} H_{n-1}$ , l'expression (5A.5) conduit par dérivation du produit à

$$H_n(x) e^{-x^2/2} = \left( x - \frac{d}{dx} \right) e^{-x^2/2} H_{n-1}(x) \quad (5A.6)$$

ce qui entraîne (5A.3).

Par itération de (5A.6), on peut aussi écrire les polynômes d'Hermite sous la forme

$$H_n(x) = e^{x^2/2} \left( x - \frac{d}{dx} \right)^n e^{-x^2/2} \quad (5A.7)$$

qui entraîne directement (5A.3) à partir de (5A.1) et (5A.2).

## Annexe 5B: Représentation matricielle

Les différents opérateurs rencontrés au §5.2.2 peuvent être visualisés dans la représentation discrète  $|n\rangle$  pour laquelle les opérateurs  $N$  et  $H$  sont diagonaux.

La formule (5.32) et les relations d'orthonormalité (5.29) nous fournissent la valeur des éléments de matrice  $\langle n'|a|n\rangle$  et donc une représentation matricielle de  $a$  sous forme d'une matrice infinie

$$a \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \ddots \end{pmatrix},$$

où les indices de ligne  $n'$  et de colonne  $n$  varient de 0 à l'infini. La matrice adjointe (qui est la transposée de cette matrice réelle) représente l'opérateur de création

$$a^\dagger \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \ddots \end{pmatrix}.$$

Le produit de ces matrices est une matrice diagonale qui représente le compteur  $N$

$$N = a^\dagger a \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 2 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 3 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \ddots \end{pmatrix}.$$

On peut vérifier sur ces matrices les relations de commutation (5.11), (5.15) et (5.16). Les valeurs propres de la matrice diagonale  $H$  nous fournissent le spectre (5.24) de l'oscillateur harmonique.

Le vecteur propre de  $N$  correspondant à la valeur propre  $n$  ne comporte que des zéros sauf en position  $n$  où il comporte l'unité. Le produit de la matrice  $a$  ou  $a^\dagger$  par ce vecteur fournit un vecteur où l'unité s'est déplacée d'une position vers le haut ou vers le bas, multiplié par  $\sqrt{n}$  ou  $\sqrt{n+1}$ . On retrouve ainsi (5.32) ou (5.31) sous forme matricielle.

# Chapitre 6

## Les moments cinétiques

### 6.1 Le moment cinétique orbital

Le moment cinétique orbital quantique s'obtient en appliquant la règle de correspondance (§3.3) à l'opérateur classique  $\mathbf{L}_{\text{cl}} = \mathbf{r}_{\text{cl}} \times \mathbf{p}_{\text{cl}}$ . L'opérateur quantique est donc donné par la forme symétrisée

$$\mathbf{L} = \frac{1}{2}(\mathbf{r} \times \mathbf{p} - \mathbf{p} \times \mathbf{r}), \quad (6.1)$$

où le signe moins compense le changement de signe du produit vectoriel. D'après les relations de commutation canoniques (1.12), on vérifie que

$$\mathbf{r} \times \mathbf{p} = -\mathbf{p} \times \mathbf{r}.$$

Les deux termes de l'expression symétrisée (6.1) sont donc égaux et on retrouve (1.13),

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}. \quad (6.2)$$

Les composantes de cet opérateur s'écrivent

$$\begin{aligned} L_x &= yp_z - zp_y, \\ L_y &= zp_x - xp_z, \\ L_z &= xp_y - yp_x. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Dans chaque terme de chaque composante, les deux opérateurs commutent puisqu'ils agissent dans des espaces différents, ce qui justifie le fait que la symétrisation ne modifie pas les opérateurs  $L_x$ ,  $L_y$  et  $L_z$ .

Nous avons rappelé les principales propriétés du moment cinétique orbital et de ses fonctions propres en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  au §1.3.1. Les équations (6.2) ou (6.3) ne sont pas seulement valables en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ . Elles sont définies dans l'espace des états quand  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{p}$  sont les observables définies au §2.4.4 (où elles sont notées  $\hat{\mathbf{r}}$  et  $\hat{\mathbf{p}}$ ). Intéressons-nous aux propriétés de  $\mathbf{L}$  dans l'espace des états.

Nous pouvons calculer les commutateurs des opérateurs  $L_x$ ,  $L_y$  et  $L_z$ . A partir de (6.3), en n'écrivant pas les commutateurs nuls, on obtient par exemple

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= [yp_z, zp_x] + [zp_y, xp_z] \\ &= y[p_z, zp_x] + [z, xp_z]p_y \\ &= y[p_z, z]p_x + x[z, p_z]p_y \\ &= i\hbar(-yp_x + xp_y) = i\hbar L_z. \end{aligned}$$

Par permutation circulaire, on obtient ainsi les trois relations

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= i\hbar L_z, \\ [L_y, L_z] &= i\hbar L_x, \\ [L_z, L_x] &= i\hbar L_y. \end{aligned} \tag{6.4}$$

Dans PQS et au §1.3.1, nous avons rencontré l'opérateur

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \tag{6.5}$$

et nous savons qu'il vérifie les propriétés de commutation

$$[L^2, L_x] = [L^2, L_y] = [L^2, L_z] = 0. \tag{6.6}$$

L'opérateur  $L^2$  et une des composantes de  $\mathbf{L}$  constituent donc un ensemble d'observables qui commutent. La coutume fait choisir  $\{L^2, L_z\}$ . Ces opérateurs possèdent des valeurs propres  $l(l+1)$  et  $m$  et des états propres  $|lm\rangle$  que nous connaissons bien en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  (ou plutôt en représentation  $|\Omega\rangle = |\theta\varphi\rangle$ )

$$\langle\Omega|lm\rangle = Y_l^m(\Omega) \tag{6.7}$$

[éqs. (1.20) et (1.21)]. L'expression des harmoniques sphériques est explicitée à l'équation (1.25).

Dans l'espace des états, les principales informations que fournit le moment cinétique orbital sont des relations de commutation. En particulier, ses composantes  $L_x$ ,  $L_y$  et  $L_z$  vérifient les relations (6.4) et constituent donc une algèbre (§5.2.2) puisque chaque commutateur s'exprime à partir d'une combinaison linéaire très simple de ces mêmes opérateurs. Nous avons vu au chapitre 5 que la connaissance de l'algèbre permet d'obtenir un grand nombre de propriétés du système physique qu'elle décrit. Nous pouvons nous demander à quelles propriétés l'algèbre (6.4) conduit. La réponse à cette question est le thème de ce chapitre.

## 6.2 Théorie générale du moment cinétique

### 6.2.1 Définition d'un moment cinétique

Nous nous inspirons des propriétés algébriques du moment cinétique orbital pour introduire une définition plus générale d'un moment cinétique. Par construction, les conséquences de cette définition doivent bien entendu s'appliquer au moment cinétique orbital. Dans la suite de ce chapitre, nous choisissons  $\hbar = 1$ .

*Un moment cinétique  $\mathbf{J}$  est un opérateur vectoriel dont les composantes  $J_x$ ,  $J_y$  et  $J_z$  sont des observables qui satisfont les relations de structure*

$$\begin{aligned} [J_x, J_y] &= iJ_z, \\ [J_y, J_z] &= iJ_x, \\ [J_z, J_x] &= iJ_y. \end{aligned} \tag{6.8}$$

Ces relations de structure ou cette algèbre peuvent aussi s'écrire de façon plus compacte sous la forme

$$[J_j, J_k] = iJ_l, \tag{6.9}$$

où  $j, k, l$  est une permutation circulaire de  $x, y, z$ . Sous forme vectorielle, les relations (6.8) ou (6.9) deviennent

$$\mathbf{J} \times \mathbf{J} = i\mathbf{J}. \quad (6.10)$$

Remarquons que le produit vectoriel d'un opérateur vectoriel par lui-même n'est pas nul quand les composantes de cet opérateur ne commutent pas entre elles.

Un opérateur vectoriel est un opérateur dont les trois composantes se transforment lors d'une rotation comme les composantes d'un vecteur. Nous reviendrons longuement sur cette notion dans MQ2. Les propriétés que nous établissons dans la suite sont valables pour tout triplet d'opérateurs qui vérifient (6.8).

### 6.2.2 Opérateur $J^2$

Par analogie avec (6.5), définissons

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2. \quad (6.11)$$

Cet opérateur est aussi une observable. Calculons son commutateur avec  $J_x$ ,

$$\begin{aligned} [J^2, J_x] &= [J_y^2, J_x] + [J_z^2, J_x] \\ &= J_y[J_y, J_x] + [J_y, J_x]J_y + J_z[J_z, J_x] + [J_z, J_x]J_z \\ &= -iJ_yJ_z - iJ_zJ_y + iJ_zJ_y + iJ_yJ_z = 0. \end{aligned}$$

Par symétrie, on obtient les relations

$$[J^2, J_x] = [J^2, J_y] = [J^2, J_z] = 0 \quad (6.12)$$

qui généralisent les relations analogues (6.6) du moment cinétique orbital.

Le théorème 2.5 du §2.5.1 appliqué aux relations (6.12) implique qu'il existe une base d'états propres communs aux observables  $J^2$  et  $J_z$  (les couples  $J^2$  et  $J_x$  ou  $J^2$  et  $J_y$  auraient aussi pu être utilisés). La composante  $z$  est privilégiée en souvenir du moment cinétique orbital pour lequel, en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ , cette composante devient très simple en coordonnées sphériques.

### 6.2.3 Opérateurs élévateur et abaisseur

Introduisons les opérateurs *élévateur* et *abaisseur*

$$\begin{aligned} J_+ &= J_x + iJ_y, \\ J_- &= J_x - iJ_y, \end{aligned} \quad (6.13)$$

qui sont mutuellement adjoints

$$(J_+)^{\dagger} = J_-. \quad (6.14)$$

Ces opérateurs ne sont donc pas hermitiques. Nous verrons que les opérateurs  $J_+$  et  $J_-$  ont des propriétés plus simples que  $J_x$  et  $J_y$ . Dans beaucoup de calculs, il est utile de connaître l'expression de  $J_x$  et  $J_y$  en fonction de  $J_+$  et  $J_-$ ,

$$J_x = \frac{1}{2}(J_+ + J_-), \quad (6.15)$$

$$J_y = -\frac{i}{2}(J_+ - J_-). \quad (6.16)$$

Avec (6.14), on peut retrouver que  $J_x$  et  $J_y$  sont hermitiques.

Si nous éliminons  $J_x$  et  $J_y$  au profit de  $J_+$  et  $J_-$ , il est important de voir ce que deviennent les relations de structure. Les commutateurs de ces opérateurs sont donnés par

$$\begin{aligned} [J_z, J_\pm] &= [J_z, J_x] \pm i[J_z, J_y] = iJ_y \pm J_x = \pm(J_x \pm iJ_y), \\ [J_+, J_-] &= i[J_y, J_x] - i[J_x, J_y] = -2i(iJ_z), \end{aligned}$$

qui conduisent aux nouvelles relations de structure

$$[J_z, J_+] = J_+, \quad (6.17)$$

$$[J_z, J_-] = -J_-, \quad (6.18)$$

$$[J_+, J_-] = 2J_z. \quad (6.19)$$

Ces relations définissent une algèbre équivalente à (6.8) mais où n'apparaissent plus que des coefficients réels.

D'après (6.13) et (6.12), on obtient

$$[J^2, J_\pm] = 0. \quad (6.20)$$

Il est possible d'exprimer  $J^2$  [équ. (6.11)] en fonction de  $J_+$  et  $J_-$ . Pour cela, calculons le produit

$$J_+J_- = J_x^2 - i[J_x, J_y] + J_y^2$$

ou encore

$$J_+J_- = J^2 - J_z^2 + J_z, \quad (6.21)$$

où (6.13), (6.8) et (6.11) ont été employés successivement. De même, on obtient

$$J_-J_+ = J^2 - J_z^2 - J_z. \quad (6.22)$$

La combinaison de (6.21) et (6.22) permet d'écrire

$$J^2 = \frac{1}{2}(J_+J_- + J_-J_+) + J_z^2 \quad (6.23)$$

ou

$$J^2 = J_+J_- + J_z(J_z - 1) \quad (6.24)$$

ou

$$J^2 = J_-J_+ + J_z(J_z + 1). \quad (6.25)$$

Ces différentes formes de  $J^2$  sont utiles dans la suite.



## 6.2.4 Spectres de $J^2$ et $J_z$

D'après (6.12), les opérateurs  $J^2$  et  $J_z$  possèdent une base d'états propres communs. Nous allons appeler  $|jm\rangle$  ces états propres où  $j$  et  $m$  sont deux nombres complexes dont nous ne savons rien pour le moment. Ces nombres sont reliés aux valeurs propres de  $J^2$  et  $J_z$  qui sont définies par

$$J^2|jm\rangle = j(j+1)|jm\rangle \quad (6.26)$$

et

$$J_z|jm\rangle = m|jm\rangle. \quad (6.27)$$

Comme  $J^2$  et  $J_z$  sont hermitiques, les valeurs propres  $j(j+1)$  et  $m$  sont réelles. Pour le moment, il existe deux valeurs de  $j$  qui correspondent à  $j(j+1)$ . Nous choisissons l'une des deux de façon précise plus loin.

Nous allons utiliser la méthode algébrique pour établir un certain nombre de propriétés générales de  $j$  et de  $m$ . Ces propriétés nous serviront à déterminer les spectres de  $J^2$  et de  $J_z$ .

1. *Les valeurs propres  $j(j+1)$  sont positives.*

En effet, quel que soit  $|\psi\rangle$ , on a d'après (6.11),

$$\begin{aligned} \langle\psi|J^2|\psi\rangle &= \langle\psi|J_x^2|\psi\rangle + \langle\psi|J_y^2|\psi\rangle + \langle\psi|J_z^2|\psi\rangle \\ &= \|J_x|\psi\rangle\|^2 + \|J_y|\psi\rangle\|^2 + \|J_z|\psi\rangle\|^2 \geq 0, \end{aligned}$$

en vertu de l'hermiticité de  $\mathbf{J}$  et de la définition (2.8) de la norme. En choisissant  $|\psi\rangle = |jm\rangle$ , on déduit de (6.26)

$$j(j+1) \geq 0. \quad (6.28)$$

On vérifie aisément que  $j$  est alors un réel soit positif, soit inférieur à  $-1$ . Comme une seule de ces valeurs est suffisante pour caractériser  $j(j+1)$ , nous choisissons *par convention*

$$j \geq 0. \quad (6.29)$$

Grâce à cette relation, la connaissance de  $j(j+1)$  entraîne celle de  $j$  sans ambiguïté.

2. *Les nombres  $j$  et  $m$  sont reliés par les inégalités*

$$-j \leq m \leq j. \quad (6.30)$$

En effet, (6.14), (6.22), (6.26) et (6.27) permettent d'écrire

$$\begin{aligned} 0 \leq \|J_+|jm\rangle\|^2 &= \langle jm|J_-J_+|jm\rangle \\ &= \langle jm|J^2 - J_z^2 - J_z|jm\rangle \\ &= j(j+1) - m(m+1) \\ &= (j-m)(j+m+1). \end{aligned} \quad (6.31)$$

Ce dernier produit est positif si  $m \leq j$  et  $m \geq -j - 1$  ou si  $m \geq j$  et  $m \leq -j - 1$ . La deuxième branche de l'alternative n'est pas possible pour  $j \geq 0$  [éq. (6.29)]. De même, en partant de  $J_-$  et en utilisant (6.21), on obtient

$$\begin{aligned} 0 \leq \|J_-|jm\rangle\|^2 &= j(j+1) - m(m-1) \\ &= (j+m)(j-m+1). \end{aligned} \quad (6.32)$$

Le produit est positif si  $m \geq -j$  et  $m \leq j+1$  ou si  $m \leq -j$  et  $m \geq j+1$  mais cette dernière possibilité est en contradiction avec  $j \geq 0$ . L'intersection des conditions valables obtenues nous donne (6.30).

3. *Le vecteur  $J_+|jm\rangle$  est nul si et seulement si  $m = j$ ; si  $m < j$ , il est proportionnel à  $|jm+1\rangle$ .*

Cette propriété exprime que  $J_+|jm\rangle$  est un état propre de  $J^2$  avec la même valeur propre  $j(j+1)$  que pour  $|jm\rangle$ . C'est aussi un état propre de  $J_z$  avec une valeur propre augmentée d'une unité, ce qui justifie le nom d'opérateur *élévateur* donné à  $J_+$ . La première partie de l'énoncé est une conséquence de (6.31). D'après (6.30),  $j+m+1$  est positif et la norme de  $J_+|jm\rangle$ , et donc le vecteur  $J_+|jm\rangle$ , ne s'annulent que pour  $m = j$ .

Pour démontrer la deuxième partie de l'énoncé, appliquons la relation de structure (6.17) à l'état  $|jm\rangle$ ; on obtient

$$J_z(J_+|jm\rangle) = J_+J_z|jm\rangle + J_+|jm\rangle = (m+1)J_+|jm\rangle$$

en utilisant (6.27). Le vecteur  $J_+|jm\rangle$  est donc état propre de  $J_z$  avec la valeur propre  $m+1$  pour autant qu'il ne soit pas nul, c'est-à-dire pour  $m < j$ . De plus (6.20) et (6.26) entraînent

$$J^2(J_+|jm\rangle) = J_+J^2|jm\rangle = j(j+1)J_+|jm\rangle,$$

ce qui montre que  $J_+|jm\rangle$  est proportionnel à  $|jm+1\rangle$ .

4. *Le vecteur  $J_-|jm\rangle$  est nul si et seulement si  $m = -j$ ; si  $m > -j$ , il est proportionnel à  $|jm-1\rangle$ .*

La démonstration est tout à fait parallèle à celle de la propriété précédente.

Nous pouvons à présent utiliser ces propriétés pour démontrer que les spectres de  $J^2$  et  $J_z$  sont quantifiés. Le raisonnement est proche de celui fait pour l'oscillateur harmonique et est donc également basé sur l'absurdité d'une montée ou d'une descente infinie.

Choisissons un vecteur  $|jm\rangle$  arbitraire et définissons l'entier  $p$  positif tel que

$$j-1 < m+p < j.$$

Nous supposons donc ici que  $j-m$  n'est pas entier et nous allons en déduire une contradiction. D'après la propriété 3, les vecteurs  $|jm\rangle, J_+|jm\rangle, J_+^2|jm\rangle, \dots, J_+^p|jm\rangle$  sont tous des vecteurs propres de  $J_z$  avec des valeurs propres respectives  $m, m+1, m+2, \dots, m+p$ . Si nous appliquons  $J_+$  au vecteur  $J_+^p|jm\rangle$ , le vecteur résultant

$J_+^{p+1}|jm\rangle$  n'est pas nul et est vecteur propre de  $J_z$  avec la valeur propre  $m + p + 1 > j$  en contradiction avec (6.30). L'hypothèse est donc fausse.

Aucune contradiction n'apparaît si on suppose

$$m + p = j \quad (p \in \mathbf{N}) \quad (6.33)$$

car, dans ce cas,  $J_+^p|jm\rangle$  correspond à la valeur propre  $m + p = j$  et  $J_+^{p+1}|jm\rangle$  est nul.

Nous pouvons refaire le même raisonnement en supposant que  $j + m$  n'est pas entier et en définissant l'entier  $q$  positif tel que

$$-j < m - q < -j + 1.$$

Ici aussi, la suite de vecteurs  $J_-|jm\rangle, J_-^2|jm\rangle, \dots, J_-^q|jm\rangle, \dots$  ne s'arrête pas et entre en contradiction avec (6.30) à partir de  $J_-^{q+1}|jm\rangle$ . On a donc obligatoirement

$$m - q = -j \quad (q \in \mathbf{N}) \quad (6.34)$$

car alors  $J_-^{q+1}|jm\rangle = 0$ .

En combinant (6.33) et (6.34), on obtient

$$\begin{aligned} j &= \frac{1}{2}(q + p), \\ m &= \frac{1}{2}(q - p). \end{aligned}$$

Comme  $p$  et  $q$  sont des entiers positifs, la première de ces relations implique que le *moment cinétique* ne peut prendre que les valeurs

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots \quad (6.35)$$

c'est-à-dire des valeurs *entières* ou *demi-entières*. L'autre relation est compatible avec (6.30). Elle montre que

$$j + m \text{ et } j - m \in \mathbf{N}. \quad (6.36)$$

En d'autres termes, la *projection*  $m$  peut prendre les valeurs

$$m = -j, -j + 1, -j + 2, \dots, j - 2, j - 1, j. \quad (6.37)$$

Elle varie entre les limites de (6.30) par pas de 1.

### 6.2.5 Propriétés de $J_+$ et $J_-$

Avec les résultats du paragraphe précédent, nous pouvons compléter les propriétés de  $J_+$  et  $J_-$ . Nous savons que  $J_\pm|jm\rangle$  est proportionnel à  $|jm \pm 1\rangle$ . Mais nous connaissons aussi les normes de ces vecteurs qui ont été calculées en (6.31) et (6.32),

$$\|J_\pm|jm\rangle\|^2 = (j \mp m)(j \pm m + 1).$$

Les vecteurs  $J_\pm|jm\rangle$  sont donc définis à une phase près. Le choix de cette phase a fait l'objet d'une convention internationale appelée *convention de Condon et Shortley*. Ce choix est très simple puisque le facteur de normalisation est choisi positif. On a donc

$$J_+|jm\rangle = \sqrt{(j - m)(j + m + 1)}|jm + 1\rangle, \quad (6.38)$$

$$J_-|jm\rangle = \sqrt{(j + m)(j - m + 1)}|jm - 1\rangle, \quad (6.39)$$

ou encore, avec une écriture différente,

$$J_{\pm}|jm\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}|jm \pm 1\rangle. \quad (6.40)$$

Les coefficients qui apparaissent dans (6.38) et (6.39) ou dans (6.40) sont appelés coefficients de Condon et Shortley. On peut vérifier que la convention de phase choisie est cohérente avec (6.21) et (6.22) et donc avec la relation de structure (6.19). C'est le fait d'imposer la convention de Condon et Shortley aux harmoniques sphériques  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  qui conduit à la phase  $(-1)^{(l+m)/2}$  dans la définition (1.25).

Les formules (6.38) et (6.39) sont importantes et méritent d'être mémorisées. Un moyen mnémotechnique pour les vérifier consiste à observer si l'on a bien pour les états de projection  $m$  maximum et minimum,

$$J_+|jj\rangle = 0 \quad (6.41)$$

et

$$J_-|j-j\rangle = 0. \quad (6.42)$$

Les propriétés (6.41) et (6.42) permettent de contrôler la validité de certains signes dans les équations (6.38) à (6.40).

Pour  $j = 0$ , les relations (6.41) et (6.42) font apparaître un cas particulier intéressant. En effet, avec (6.27), les définitions (6.13) de  $J_+$  et  $J_-$  entraînent

$$J_x|00\rangle = J_y|00\rangle = J_z|00\rangle = 0. \quad (6.43)$$

Il existe donc un état propre commun (de valeurs propres nulles) aux trois opérateurs  $J_x$ ,  $J_y$  et  $J_z$ , en dépit du fait que ces opérateurs ne commutent pas comme le montrent les relations de structure (6.8).

Les propriétés (6.41) et (6.42) conduisent à un théorème utile.

**Théorème 6.1 :** *Si un état propre  $|\psi_m\rangle$  de  $J_z$  de valeur propre  $m$ ,*

$$J_z|\psi_m\rangle = m|\psi_m\rangle,$$

*est tel que*

$$J_+|\psi_m\rangle = 0,$$

*alors  $|\psi_m\rangle$  est un état propre de  $J^2$  avec  $j = m$ .*

En effet, appliquons la relation (6.25) à  $|\psi_m\rangle$ ,

$$J^2|\psi_m\rangle = J_-J_+|\psi_m\rangle + J_z(J_z + 1)|\psi_m\rangle = m(m + 1)|\psi_m\rangle,$$

ce qui prouve le théorème. Une propriété symétrique découle de (6.24) si  $J_-|\psi_m\rangle = 0$ .

## 6.2.6 Cas général

Dans la plupart des problèmes physiques, les opérateurs de moment cinétique ne sont pas les seuls à caractériser les états physiques. D'autres opérateurs, comme l'hamiltonien, jouent un rôle important. Quelques-uns de ces opérateurs forment un ECOC

(§2.5.2) et nous verrons dans les applications (et dans MQ2) que les opérateurs  $J^2$  et  $J_z$  font souvent partie de cet ECOOC. Les états du problème sont désignés par la notation

$$|\tau jm\rangle$$

où  $j$  et  $m$  ont été définis précédemment [éqs. (6.35) et (6.37)] et où  $\tau$  représente l'ensemble des nombres quantiques associés aux autres opérateurs de l'ECOOC.

Nous allons maintenant considérer les propriétés générales de ces états à la lumière des résultats des paragraphes précédents. Comme  $J^2$  et  $J_z$  commutent avec tous les opérateurs de l'ECOOC, les démonstrations que nous avons faites restent entièrement valables pour les états  $|\tau jm\rangle$ . Nous avons donc d'après (6.26) et (6.27)

$$J^2|\tau jm\rangle = j(j+1)|\tau jm\rangle \quad (6.44)$$

et

$$J_z|\tau jm\rangle = m|\tau jm\rangle. \quad (6.45)$$

Les états  $|\tau jm\rangle$  sont aussi états propres d'autres opérateurs mais il n'est pas nécessaire de préciser ici ces opérateurs et leurs valeurs propres.

D'après le théorème 2.2 du §2.4.2, nous savons que les états normés  $|\tau jm\rangle$  vérifient des relations d'orthogonalité qui peuvent s'écrire

$$\langle \tau jm | \tau' j' m' \rangle = \delta_{\tau\tau'} \delta_{jj'} \delta_{mm'}. \quad (6.46)$$

La notation  $\delta_{\tau\tau'}$  représente ici le produit de tous les symboles de Kronecker correspondant aux nombres quantiques représentés collectivement par  $\tau$ . Comme les états propres des opérateurs de l'ECOOC constituent une base, on peut écrire la relation de fermeture

$$\sum_{\tau} \sum_j \sum_{m=-j}^j |\tau jm\rangle \langle \tau jm| = 1. \quad (6.47)$$

La somme sur  $j$  ne porte pas sur toutes les valeurs apparaissant dans la liste (6.35) mais seulement sur les valeurs physiques de  $j$  pour le moment cinétique considéré. Elle peut être infinie comme dans le cas du moment cinétique orbital  $l$ , ou réduite à un nombre fini de termes comme dans le cas du spin que nous verrons au §6.3. La somme sur  $\tau$  est une notation symbolique : elle peut représenter aussi bien une somme sur des nombres quantiques discrets qu'une intégrale sur des nombres quantiques continus. Des exemples des relations (6.46) et (6.47) nous sont donnés par (1.23) et (1.30) quand on ne s'intéresse qu'au moment cinétique orbital ou par (1.59) et (1.62) ou (1.67) dans un cas plus physique. Dans ce dernier exemple,  $\tau$  représente soit  $n_r$  pour les énergies négatives, soit  $k$  pour les énergies positives.

Les relations (6.38) et (6.39) sont déduites uniquement des propriétés de l'algèbre de  $J_+$ ,  $J_-$  et  $J_z$  et restent donc valables pour les états  $|\tau jm\rangle$ ,

$$J_{\pm}|\tau jm\rangle = \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} |\tau jm \pm 1\rangle. \quad (6.48)$$

La valeur du coefficient de Condon et Shortley n'est pas affectée par la présence d'autres observables dans l'ECOOC. Ce coefficient ne dépend que de  $j$  et de  $m$ .

Nous déduisons de (6.44) à (6.46) et de (6.48), une propriété importante. Les éléments de matrice des opérateurs associés au moment cinétique sont nuls ou sont *indépendants de la valeur de  $\tau$* . En effet, on a

$$\langle \tau j m | J^2 | \tau' j' m' \rangle = j(j+1) \delta_{\tau\tau'} \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (6.49)$$

$$\langle \tau j m | J_z | \tau' j' m' \rangle = m \delta_{\tau\tau'} \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (6.50)$$

et

$$\langle \tau j m | J_{\pm} | \tau' j' m' \rangle = \sqrt{(j \pm m)(j \mp m + 1)} \delta_{\tau\tau'} \delta_{jj'} \delta_{mm' \pm 1}. \quad (6.51)$$

Ces propriétés nous sont très utiles dans MQ2.

Pour terminer, faisons une remarque importante sur le vocabulaire et les notations. Nous utilisons comme le veut la coutume l'expression "moment cinétique" pour deux notions différentes qu'il importe de ne pas confondre. D'une part, un moment cinétique  $\mathbf{J}$  ou  $\mathbf{j}$  est un *opérateur vectoriel* qui vérifie les relations de structure (6.8). On utilise pour cet opérateur une notation de vecteur. D'autre part, un moment cinétique  $J$  ou  $j$  est un *nombre quantique* qui permet de caractériser les valeurs propres du carré  $J^2$  ou  $j^2$  de l'opérateur vectoriel. Le nombre  $J$  ou  $j$  n'est pas la valeur propre de  $J^2$ , qui est donnée par  $J(J+1)$  ou  $j(j+1)$ . Le lecteur doit s'entraîner à ne pas confondre  $\mathbf{j}$  avec  $j$  (ou  $\mathbf{J}$  avec  $J$ ) d'une part, et  $j$  avec  $j(j+1)$  d'autre part.

## 6.3 Le spin

### 6.3.1 Importance physique

Les seuls moments cinétiques que nous ayons rencontrés au chapitre 1 dans des applications physiques sont les moments cinétiques orbitaux dont les nombres quantiques ne peuvent prendre que des valeurs entières. Le formalisme développé au §6.2 autorise également l'existence de valeurs demi-entières. La réalité physique des valeurs demi-entières a été mise en évidence dans plusieurs expériences dès l'origine de la mécanique quantique. Ces expériences ont conduit à introduire la notion de spin.

Une des façons d'observer un moment cinétique consiste à plonger la particule ou le système étudié dans un champ magnétique. Comme nous le montrons dans PQS et à l'annexe 6A, l'énergie d'une particule est alors modifiée par une correction

$$W = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}, \quad (6.52)$$

où  $\mathbf{M}$  est le *moment magnétique* de cette particule et  $\mathbf{B}$  est le champ d'induction qui est supposé homogène et constant. Lorsque la particule est chargée, le moment magnétique dû au mouvement de cette particule est proportionnel au moment cinétique orbital

$$\mathbf{M}_L = \frac{q}{2m} \mathbf{L} \quad (6.53)$$

où  $q$  et  $m$  sont respectivement la charge et la masse de cette particule. Comme l'opérateur  $W$  commute avec un hamiltonien  $H_0$  où le potentiel est central, les deux opérateurs

$H_0$  et  $H_0 + W$  possèdent les mêmes états propres. On obtient immédiatement que les corrections à l'énergie dues à  $W$  sont proportionnelles à

$$\mu = \frac{|q|\hbar}{2m} \quad (6.54)$$

et, surtout, que chaque niveau dégénéré de  $H_0$  se subdivise en  $2l+1$  niveaux, c'est-à-dire en un nombre *impair* de niveaux.

La grandeur  $\mu$  définie par (6.54) est appelée *magnéton*. Pour un électron de charge  $q = -e$  et de masse  $m_e$ , le *magnéton de Bohr* vaut

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27408 \times 10^{-24} \text{ J/T}. \quad (6.55)$$

Nous remarquons que le magnéton sera l'unité de moment magnétique dans un système où  $\hbar = 2m_e = e = 1$  [éq. (1C.3)]. Pour un proton de charge  $q = +e$  et de masse  $m_N$ , on définit aussi le *magnéton nucléaire*

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_N} = 5.05082 \times 10^{-27} \text{ J/T} \quad (6.56)$$

qui est environ 1800 fois plus petit.

De nombreuses expériences contredisent l'idée que le nombre de niveaux observés doit être impair. Dans la célèbre expérience de Stern et Gerlach, des atomes neutres d'argent sont déviés dans un champ magnétique. On observe que le faisceau se divise en deux, sous l'action du champ, ce qui semble indiquer l'existence d'un moment cinétique quantifié  $j = 1/2$  puisque  $2j + 1 = 2$ .

Lors de l'étude de l'effet Zeeman, le nombre de niveaux qui apparaissent lorsqu'on applique un champ magnétique à des atomes est impair pour des atomes à nombre d'électrons  $Z$  pair mais est pair si  $Z$  est impair quand le moment cinétique du noyau est nul. Même en l'absence de champ magnétique, l'étude détaillée des spectres des atomes à  $Z$  impair révèle des sous-structures qui comportent un nombre pair d'états. Le niveau  $2p$  de l'hydrogène atomique n'est par exemple pas unique mais constitué de deux niveaux d'énergies très proches devant l'écart entre la couche  $n = 2$  et les autres couches.

Ces résultats expérimentaux peuvent être expliqués si l'on suppose que les particules possèdent un moment magnétique supplémentaire

$$\mathbf{M}_S = g \frac{q}{2m} \mathbf{S} \quad (6.57)$$

proportionnel à un nouveau moment cinétique appelé *spin*. Le spin  $\mathbf{S}$  correspond à un degré de liberté supplémentaire de la particule. Il n'est pas contraint à ne prendre que des valeurs  $s$  entières. Le mot "spin" se réfère en anglais à une rotation. Il correspond à une vision naïve de la particule tournant sur elle-même. En fait, cette interprétation n'est pas correcte car les propriétés du spin ne sont pas conformes à celles d'une rotation de la particule autour d'un axe. Il faut voir le spin comme une propriété interne de la particule qui n'a pas d'équivalent classique simple.

Le facteur  $g$  apparaissant dans (6.57) est appelé *facteur gyromagnétique*. Pour une particule de spin  $1/2$  qui peut être considérée comme ponctuelle, il vaut approximativement 2 selon la théorie quantique relativiste de Dirac. Par exemple, pour l'électron

et le muon, il vaut respectivement

$$g_e \approx 2.00231930438$$

et

$$g_\mu \approx 2.00233184.$$

L'écart entre ces valeurs et 2 peut être expliqué très précisément par une théorie plus générale, l'*électrodynamique quantique*, qui réalise la quantification du champ électromagnétique.

Par contre, les facteurs gyromagnétiques du proton et du neutron valent respectivement

$$g_p \approx 5.5856948$$

et

$$g_n \approx -3.826086.$$

Ces valeurs très différentes de la valeur 2 prévue par la théorie de Dirac indiquent que ces particules ont une structure interne, qu'elles ne sont pas "élémentaires" au contraire de l'électron ou du muon. Cette interprétation est en accord avec le fait que le proton et le neutron ont un rayon mesurable proche de 0.8 fm (1 fm =  $10^{-15}$  m est un *fermi* ou un *femtomètre*) alors que le rayon de l'électron ou du muon est beaucoup plus petit. Seule une borne supérieure de chacun de ces rayons est connue. Remarquons enfin que le moment magnétique non nul du neutron indique que cette particule neutre est constituée de particules chargées.

En dépit des différences que nous observons entre les quelques particules que nous venons de décrire, elles ont toutes le même nombre quantique de spin égal à 1/2. Ce spin pourra être décrit dans tous les cas par le formalisme que nous allons présenter. Notons cependant que cette description est une approximation quand elle est appliquée au proton et au neutron qui sont en fait constitués de trois particules appelées *quarks*. Le formalisme permet de décrire des particules de spin 0 (pions  $\pi^\pm$  et  $\pi^0$ ), 1/2 (électron, quarks, ...), 1 (photon, bosons de jauge  $W^\pm$  et  $Z^0$ ), 3/2 (particule "étrange"  $\Omega^-$ ), etc...

### 6.3.2 Définitions

Le spin  $\mathbf{S}$  d'une particule est un opérateur vectoriel dont les composantes sont des observables qui agissent dans un espace  $\mathcal{E}_s$  de dimension finie et qui vérifient les relations de structure (6.9) d'un moment cinétique

$$[S_j, S_k] = i\hbar S_l. \quad (6.58)$$

où  $j, k, l$  est une permutation circulaire de  $x, y, z$ . Dans la suite, nous choisissons des unités pour lesquelles  $\hbar = 1$ .

Si nous écrivons la dimension de l'espace sous la forme  $2s + 1$ , le nombre  $s$  entier ou demi-entier qui est ainsi défini est appelé *spin* de la particule. Remarquons une fois



encore que le mot “spin” a, comme les mots “moment cinétique”, deux acceptions : il désigne à la fois l’opérateur vectoriel et un nombre quantique qui lui est associé.

Un ECOC de l’espace  $\mathcal{E}_s$  est fourni par les deux opérateurs

$$\{S^2, S_z\}. \quad (6.59)$$

Une base de cet espace est constituée des états propres  $|sm_s\rangle$  communs à ces deux opérateurs. Elle est définie par (6.26) et (6.27),

$$S^2|sm_s\rangle = s(s+1)|sm_s\rangle, \quad (6.60)$$

$$S_z|sm_s\rangle = m_s|sm_s\rangle. \quad (6.61)$$

Comme  $s$  ne peut prendre qu’une seule valeur qui dépend de la particule considérée, sa projection  $m_s$  peut prendre  $2s+1$  valeurs [éq. (6.37)] et les états  $|sm_s\rangle$  constituent bien une base de  $\mathcal{E}_s$ .

L’espace  $\mathcal{E}_s$  décrit une propriété supplémentaire d’une particule, qui est indépendante des propriétés décrites dans l’espace des positions  $\mathcal{E}_{\mathcal{R}}$  (que nous avons appelé  $\mathcal{E}$  dans les chapitres précédents). L’espace des états d’une particule est défini par le produit tensoriel

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathcal{R}} \otimes \mathcal{E}_s. \quad (6.62)$$

Une description d’une particule de spin non nul dans  $\mathcal{E}_{\mathcal{R}}$  seulement (ou dans  $\mathcal{E}_s$  seulement) est nécessairement incomplète.

Nous allons à présent préciser cette définition et les propriétés du spin dans le cas particulier le plus important :  $s = 1/2$ .

### 6.3.3 Propriétés d’un spin 1/2

Pour  $s = 1/2$ , l’espace  $\mathcal{E}_s$  possède  $2s+1 = 2$  dimensions. Nous allons utiliser une notation simplifiée pour les deux états de base

$$|\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\rangle \equiv |+\rangle, \quad (6.63)$$

$$|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle \equiv |-\rangle.$$

Les équations (6.60) et (6.61) s’écrivent donc

$$S^2|\pm\rangle = \frac{3}{4}|\pm\rangle, \quad (6.64)$$

$$S_z|\pm\rangle = \pm\frac{1}{2}|\pm\rangle. \quad (6.65)$$

Remarquons que la valeur propre de  $S^2$  n’est pas 1/2.

Nous pouvons adapter les autres propriétés d’un moment cinétique à ce cas. Les opérateurs  $S_{\pm}$  ont les propriétés, déduites de (6.40),

$$\begin{aligned} S_+|+\rangle &= 0, \\ S_+|-\rangle &= |+\rangle, \end{aligned} \quad (6.66)$$

et

$$\begin{aligned} S_-|+\rangle &= |-\rangle, \\ S_-|-\rangle &= 0. \end{aligned} \quad (6.67)$$

Les coefficients de Condon et Shortley sont soit nuls, soit égaux à un.

Suivant (6.46), les états  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  sont orthonormés

$$\begin{aligned} \langle +|+\rangle &= \langle -|-\rangle = 1, \\ \langle +|-\rangle &= \langle -|+\rangle = 0. \end{aligned} \quad (6.68)$$

Ils satisfont une relation de fermeture (6.47),

$$|+\rangle\langle +| + |-\rangle\langle -| = 1. \quad (6.69)$$

Dans un espace de dimension finie, une relation de fermeture ne comporte qu'un nombre fini de termes.

Les formules (2.79) et (6.69) nous permettent d'écrire  $S^2$  et  $S_z$  sous les formes

$$S^2 = \frac{3}{4} \quad (6.70)$$

et

$$S_z = \frac{1}{2}|+\rangle\langle +| - \frac{1}{2}|-\rangle\langle -| \quad (6.71)$$

pour lesquelles (6.64) et (6.65) sont manifestement vérifiées. De (2.79) ou bien de (6.71), on déduit avec (6.68) et (6.69),

$$S_z^2 = \frac{1}{4}.$$

De même, on peut démontrer que

$$S_x^2 = S_y^2 = S_z^2 = \frac{1}{4}, \quad (6.72)$$

ce qui entraîne (6.70) en appliquant la définition (6.11) de  $S^2$ , et

$$S_+^2 = S_-^2 = 0 \quad (6.73)$$

en accord avec (6.66) et (6.67).

La représentation matricielle du spin  $\mathbf{S}$  utilisant la base  $|sm_s\rangle$  conduit aux *matrices de Pauli* qui sont présentées à l'annexe 6B. La représentation des états d'espace et de spin d'une particule est décrite à l'annexe 6C.

## 6.4 Composition de moments cinétiques

### 6.4.1 Les moments cinétiques d'une particule

Deux moments cinétiques distincts sont associés à chaque particule : son moment cinétique orbital défini dans  $\mathcal{E}_{\mathcal{R}}$  et son spin défini dans  $\mathcal{E}_s$ . L'existence du spin nous

oblige à reconsidérer la description d'une particule dans un potentiel central que nous avons faite au chapitre 1.

Dans l'espace  $\mathcal{E}$  défini par (6.62), l'hamiltonien d'une particule dans un potentiel central est donné en première approximation par

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r). \quad (6.74)$$

A première vue,  $H_0$  ne diffère pas de l'opérateur  $H$  défini par l'équation (1.2). Cependant, il existe une grande différence : l'opérateur  $H_0$  est ici le produit tensoriel d'un opérateur agissant dans  $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$  par l'opérateur identité dans  $\mathcal{E}_s$ . Nous appliquons dans (6.74) la convention de notation définie au §4.1.2 dans l'équation (4.10). Comme l'opérateur  $H_0$  est une extension d'un opérateur de  $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$  à l'espace  $\mathcal{E}$ , les opérateurs  $H_0$ ,  $L^2$  et  $L_z$  ne constituent plus un ECOOC comme au §2.5.2. Nous devons compléter l'ensemble de ces opérateurs (ou plutôt leur extension à  $\mathcal{E}$ , obtenue en les multipliant par l'identité dans  $\mathcal{E}_s$ ) par des opérateurs qui constituent un ECOOC de  $\mathcal{E}_s$  (eux aussi étendus à  $\mathcal{E}$ ). Avec l'ECOOC (6.59), nous pouvons construire un ECOOC de  $H_0$

$$\{H_0, L^2, L_z, S^2, S_z\}. \quad (6.75)$$

Les deux derniers opérateurs commutent avec les trois premiers puisqu'ils sont proportionnels à l'identité dans  $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ .

En fait, l'hamiltonien  $H_0$  n'est qu'une approximation de l'hamiltonien  $H$  du système. Des effets d'origine relativiste conduisent à l'apparition d'autres termes sous la forme

$$H = H_0 + V_{LS}(r)\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \dots \quad (6.76)$$

Nous n'avons écrit dans (6.76) que l'un de ces termes appelé *couplage spin-orbite*. L'origine physique de ce terme est l'interaction entre le moment magnétique (6.57) de la particule et le champ magnétique qui apparaît dans le référentiel de cette particule à cause de son mouvement dans un champ électrique. Bien que le terme spin-orbite soit souvent petit quand la vitesse de la particule reste petite devant la vitesse  $c$  de la lumière dans le vide, il modifie le spectre d'énergie du système par des corrections aux énergies de  $H_0$ . La levée de dégénérescence qui en résulte est appelée la *structure fine* des niveaux. Cet effet permet d'expliquer la subdivision de l'état  $2p$  en deux niveaux, mentionnée au §6.3.1. Dans le cas où  $V(r)$  est un potentiel coulombien, les corrections dues à la structure fine sont de l'ordre du carré de la *constante de structure fine*.

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137.036}. \quad (6.77)$$

Cette constante sans dimension joue un rôle fondamental dans la description des propriétés fines des atomes et plus généralement dans l'interprétation physique de l'univers.

A cause du terme spin-orbite, l'ECOOC (6.75) ne peut pas être généralisé sous forme d'un ECOOC pour  $H$ . En effet, l'opérateur

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z \quad (6.78)$$

ne commute ni avec  $L_z$ , ni avec  $S_z$  comme le montrent (6.4) et (6.58). Le carré de l'opérateur vectoriel

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (6.79)$$

permet d'écrire (6.78) sous la forme

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2). \quad (6.80)$$

Comme les composantes de  $\mathbf{J}$  commutent avec  $L^2$  et  $S^2$ , l'expression (6.80) montre qu'un ECOC de  $H$  est donné par

$$\{H, L^2, S^2, J^2, J_z\}. \quad (6.81)$$

Il est donc indispensable de connaître les états propres communs aux quatre derniers opérateurs de (6.81) pour pouvoir construire efficacement les états propres d'hamiltoniens comme (6.76).

Le problème que nous allons résoudre consiste en la construction des états propres communs aux quatre derniers opérateurs de (6.81) à partir des états propres des quatre derniers opérateurs de (6.75). Cette construction va être facilitée par le fait que l'opérateur  $\mathbf{J}$  défini par (6.79) *est lui aussi un moment cinétique*, comme nous allons le démontrer.

### 6.4.2 Somme de deux moments cinétiques

Considérons deux moments cinétiques  $\mathbf{J}_1$  et  $\mathbf{J}_2$  définis sur des espaces  $\mathcal{E}_1$  et  $\mathcal{E}_2$  distincts. Ces deux moments cinétiques peuvent décrire une même particule comme  $\mathbf{L}$  et  $\mathbf{S}$  au §6.4.1 ou bien deux particules distinctes. Dans l'espace produit tensoriel  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ , définissons l'opérateur vectoriel

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2. \quad (6.82)$$

Cet opérateur est un moment cinétique appelé *moment cinétique total*. En effet,

$$\begin{aligned} [J_x, J_y] &= [J_{1x} + J_{2x}, J_{1y} + J_{2y}] \\ &= [J_{1x}, J_{1y}] + [J_{2x}, J_{2y}] \\ &= iJ_{1z} + iJ_{2z} = iJ_z. \end{aligned}$$

en utilisant les relations (6.8) pour  $\mathbf{J}_1$  et  $\mathbf{J}_2$ . Les deux autres relations de structure sont aussi vérifiées.

Intéressons-nous aux relations de commutation entre les composantes et les carrés de  $\mathbf{J}_1$ ,  $\mathbf{J}_2$  et  $\mathbf{J}$ . Avec (6.82) et (6.12), on vérifie immédiatement que les composantes de  $\mathbf{J}$  commutent avec  $J_1^2$  et  $J_2^2$ ,

$$[J_1^2, J_x] = [J_2^2, J_x] = [J_1^2, J_y] = [J_2^2, J_y] = [J_1^2, J_z] = [J_2^2, J_z] = 0. \quad (6.83)$$

De (6.83), nous déduisons

$$[J_1^2, J^2] = [J_2^2, J^2] = 0. \quad (6.84)$$

Enfin, on a aussi

$$[J_{1z}, J_z] = [J_{2z}, J_z] = 0. \quad (6.85)$$

Cependant, parmi les six opérateurs  $J_1^2$ ,  $J_{1z}$ ,  $J_2^2$ ,  $J_{2z}$ ,  $J^2$  et  $J_z$ , tous ne commutent pas. Une variante de l'expression de  $J^2$  est

$$J^2 = J_1^2 + J_2^2 + 2\mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2$$

ou

$$J^2 = J_1^2 + J_2^2 + 2J_{1z}J_{2z} + J_{1+}J_{2-} + J_{1-}J_{2+}, \quad (6.86)$$

où l'on a fait apparaître les opérateurs éleveurs et abaisseurs plutôt que les composantes  $x$  et  $y$ . A partir de (6.86), (6.83) et (6.85), on obtient avec (6.17) et (6.18)

$$[J^2, J_{1z}] = -J_{1+}J_{2-} + J_{1-}J_{2+}$$

et

$$[J^2, J_{2z}] = J_{1+}J_{2-} - J_{1-}J_{2+}.$$

On a donc, en accord avec  $[J^2, J_z] = 0$ ,

$$[J^2, J_{1z}] = -[J^2, J_{2z}] \neq 0. \quad (6.87)$$

Toute la complexité de ce qui suit va provenir du fait que  $J_{1z}$  et  $J_{2z}$  ne commutent pas avec  $J^2$ .

### 6.4.3 Les ECOC du problème

Nous pouvons associer un ECOC à  $\mathbf{J}_1$  dans  $\mathcal{E}_1$  et un ECOC à  $\mathbf{J}_2$  dans  $\mathcal{E}_2$ . Par produit tensoriel, nous obtenons immédiatement un ECOC pour  $\mathcal{E}$

$$\{J_1^2, J_{1z}, J_2^2, J_{2z}\} \quad (6.88)$$

puisque les extensions d'opérateurs agissant dans des espaces distincts commutent. Remarquons que, d'après (6.82), l'opérateur

$$J_z = J_{1z} + J_{2z} \quad (6.89)$$

commute avec tous les opérateurs de l'ECOC (6.88) puisqu'il est la somme de deux d'entre eux.

Pour des raisons physiques comme celles discutées au §6.4.1 (que nous approfondirons dans MQ2), il faut déterminer les états propres communs d'un ECOC contenant  $J^2$ . D'après (6.12), (6.83) et (6.84), cet ECOC s'écrit

$$\{J_1^2, J_2^2, J^2, J_z\}. \quad (6.90)$$

Les opérateurs  $J_{1z}$  et  $J_{2z}$  ne peuvent s'y trouver à cause de (6.87).

Les états propres normés communs à l'ECOC (6.88) sont facilement construits par produit tensoriel sous la forme

$$|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle. \quad (6.91)$$

Par contre, l'expression des états propres normés

$$|j_1 j_2 j m\rangle \quad (6.92)$$

de l'ECOC (6.90) n'est pas connue, pas plus que la valeur propre  $j(j+1)$  de  $J^2$ . La recherche de ces états propres et des valeurs que peut prendre le nombre quantique  $j$  constitue la *composition des deux moments cinétiques*.

### 6.4.4 Construction itérative des états propres de $J^2$

Fixons  $j_1$  et  $j_2$ . La base (6.91) comporte alors  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$  états. Nous allons construire la base (6.92) à partir de combinaisons linéaires de ces états. Les états de la base (6.91) sont des vecteurs propres de  $J_z$  puisque

$$\begin{aligned} J_z |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle &= J_{1z} |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle + |j_1 m_1\rangle \otimes J_{2z} |j_2 m_2\rangle \\ &= (m_1 + m_2) |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \end{aligned}$$

(dans ce paragraphe, nous utilisons la notation  $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$  à la place de  $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$  pour éviter toute confusion avec l'autre base). La valeur propre correspondante est donc

$$m = m_1 + m_2. \tag{6.93}$$

Pour les valeurs choisies  $j_1$  et  $j_2$ ,  $m$  ne peut prendre que des valeurs comprises entre  $-j_1 - j_2$  et  $j_1 + j_2$ . A l'exception des valeurs extrêmes, chaque valeur de  $m$  peut être obtenue de plusieurs façons différentes (voir la figure 6.1).

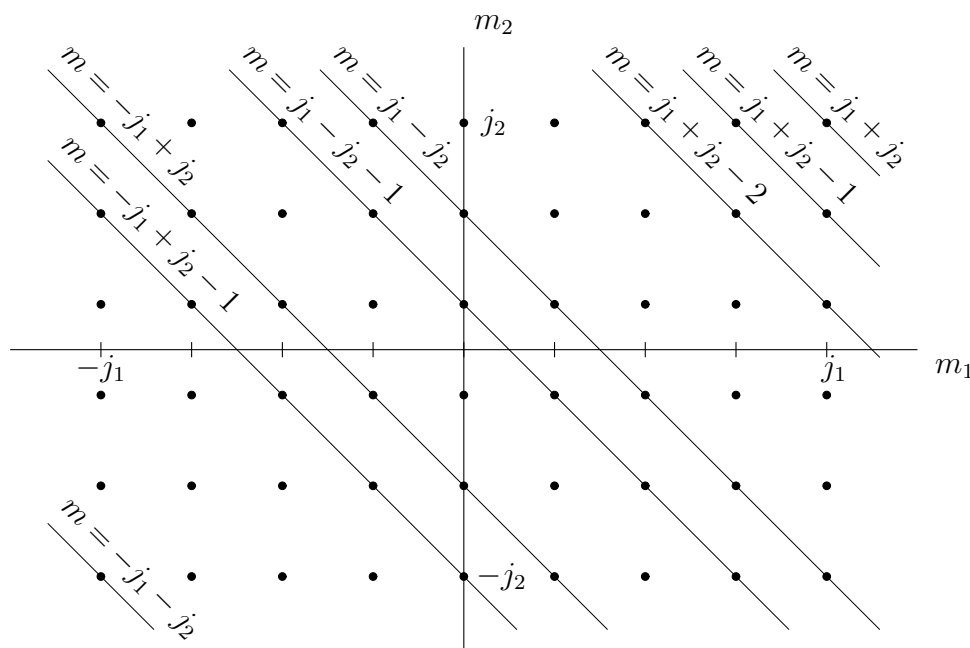


FIGURE 6.1 – Couples  $(m_1, m_2)$  et valeurs de  $m$  lors de la composition de deux moments cinétiques  $j_1$  et  $j_2$ .

Par exemple, si  $j_1$  et  $j_2$  sont supérieurs ou égaux à 1, les relations

$$j_1 + j_2 - 2 = j_1 + (j_2 - 2) = (j_1 - 1) + (j_2 - 1) = (j_1 - 2) + j_2$$

montrent que la valeur  $m = j_1 + j_2 - 2$  peut être obtenue de trois manières différentes. Les valeurs possibles de  $m$  et leurs multiplicités  $g_m$  sont données dans le tableau 6.1 pour  $j_1 \geq j_2$ . Lorsque  $m$  décroît, on remarque que la multiplicité n'augmente plus à

TABLE 6.1 – Valeurs  $m$  et multiplicités  $g_m$  ( $j_1 \geq j_2$ ).

$m$	$g_m$
$j_1 + j_2$	1
$j_1 + j_2 - 1$	2
$j_1 + j_2 - 2$	3
$\vdots$	$\vdots$
$j_1 - j_2$	$2j_2 + 1$
$j_1 - j_2 - 1$	$2j_2 + 1$
$\vdots$	$\vdots$
$j_2 - j_1 + 1$	$2j_2 + 1$
$j_2 - j_1$	$2j_2 + 1$
$\vdots$	$\vdots$
$-j_1 - j_2 + 2$	3
$-j_1 - j_2 + 1$	2
$-j_1 - j_2$	1

partir de  $m = j_1 - j_2$  car  $m_2$  ne peut pas prendre plus de  $2j_2 + 1$  valeurs (voir la figure 6.1). A partir de  $-j_1 + j_2$ , la multiplicité commence à décroître. Il existe deux états pour lesquels  $g_m = 1$ . Nous allons voir que ces deux états sont aussi états propres de  $J^2$ .

L'état de projection maximum  $|j_1 j_1, j_2 j_2\rangle$  est un état propre de  $J^2$  en vertu du théorème 6.1. En effet, c'est un état propre de  $J_z$  avec la valeur propre  $j_1 + j_2$  et il vérifie

$$J_+ |j_1 j_1, j_2 j_2\rangle = J_{1+} |j_1 j_1\rangle \otimes |j_2 j_2\rangle + |j_1 j_1\rangle \otimes J_{2+} |j_2 j_2\rangle = 0.$$

Cet état est donc un des deux états propres communs aux deux ECOC (6.88) et (6.90) avec la valeur propre  $j = j_1 + j_2$ . Nous posons donc en choisissant une phase arbitraire

$$|j_1 j_2 j_1 + j_2 j_1 + j_2\rangle = |j_1 j_1, j_2 j_2\rangle. \quad (6.94)$$

Appliquons  $J_-$  à cet état ; on obtient en utilisant (6.39) et (6.82)

$$\begin{aligned} \sqrt{2(j_1 + j_2)} |j_1 j_2 j_1 + j_2 j_1 + j_2 - 1\rangle &= J_{1-} |j_1 j_1\rangle \otimes |j_2 j_2\rangle + |j_1 j_1\rangle \otimes J_{2-} |j_2 j_2\rangle \\ &= \sqrt{2j_1} |j_1 j_1 - 1, j_2 j_2\rangle + \sqrt{2j_2} |j_1 j_1, j_2 j_2 - 1\rangle \end{aligned}$$

ou encore

$$|j_1 j_2 j_1 + j_2 j_1 + j_2 - 1\rangle = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1 j_1 - 1, j_2 j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1 j_1, j_2 j_2 - 1\rangle. \quad (6.95)$$

L'état (6.95) est toujours état propre de  $J^2$  avec  $j = j_1 + j_2$  mais la valeur de  $m$  est à présent  $j_1 + j_2 - 1$ . D'après le tableau 6.1, la multiplicité de cette valeur de  $m$  est 2, et les deux termes possibles apparaissent bien dans le membre de droite. Avec les mêmes

fonctions de base, il est possible de construire un autre état propre de  $J_z$ , orthogonal à (6.95). C'est l'état

$$\begin{aligned} & |j_1 j_2 j_1 + j_2 - 1 j_1 + j_2 - 1\rangle \\ = & -\sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1 j_1 - 1, j_2 j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1 j_1, j_2 j_2 - 1\rangle \end{aligned} \quad (6.96)$$

qui est comme nous allons le voir un état propre de  $J^2$  correspondant à  $j = j_1 + j_2 - 1$ . On vérifie facilement en utilisant (6.91) et (6.46) que l'état (6.96) est normé et est orthogonal à l'état (6.95). Pour montrer que c'est un état propre de  $J^2$ , calculons

$$\begin{aligned} & J_+ |j_1 j_2 j_1 + j_2 - 1 j_1 + j_2 - 1\rangle \\ = & -\sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} J_{1+} |j_1 j_1 - 1\rangle \otimes |j_2 j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1 j_1\rangle \otimes J_{2+} |j_2 j_2 - 1\rangle \\ = & \left( -\sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} \sqrt{2j_1} + \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} \sqrt{2j_2} \right) |j_1 j_1, j_2 j_2\rangle = 0. \end{aligned}$$

La propriété découle donc du théorème 6.1.

Nous pouvons appliquer l'opérateur  $J_-$  aux deux états (6.95) et (6.96) pour construire les états

$$|j_1 j_2 j_1 + j_2 j_1 + j_2 - 2\rangle, |j_1 j_2 j_1 + j_2 - 1 j_1 + j_2 - 2\rangle$$

correspondant à  $m = j_1 + j_2 - 2$ . Comme cette valeur est de multiplicité 3 quand  $j_1 \geq 1$  et  $j_2 \geq 1$ , il existe une troisième combinaison linéaire des états de l'ECOC (6.88) qui est orthogonale aux deux états ci-dessus. On peut montrer que l'état ainsi construit est

$$|j_1 j_2 j_1 + j_2 - 2 j_1 + j_2 - 2\rangle$$

qui correspond à  $j = j_1 + j_2 - 2$ . Poursuivons cette procédure itérative en supposant pour le moment que  $j_1 \geq j_2$ . A chaque étape, une nouvelle valeur de  $j$  va apparaître tant que la multiplicité  $g_m$  augmente dans le tableau 6.1. On obtient ainsi la suite de valeurs

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2, \dots, j_1 - j_2 + 1, j_1 - j_2. \quad (6.97)$$

Lorsque  $m$  vaut  $j_1 - j_2$  (voir la figure 6.1), l'application de  $J_-$  aux  $2j_2 + 1$  états différents obtenus fournit  $2j_2 + 1$  nouveaux états correspondant à  $m = j_1 - j_2 - 1$ . Mais à présent, la multiplicité  $g_m$  n'augmente plus. Il n'existe donc pas de combinaison linéaire des états de l'ECOC (6.88), qui soit orthogonale à tous les états de l'ECOC (6.90) déjà obtenus. La liste (6.97) cesse donc de s'allonger. Si l'on poursuit l'itération, le nombre d'états obtenus avec chaque action de  $J_-$  reste constant jusqu'à  $m = j_2 - j_1$  puis il commence à diminuer en accord avec la propriété (6.30) qui empêche  $|m|$  d'être plus grand que  $j$ . La liste (6.97) nous donne donc toutes les valeurs de  $j$  possibles pour  $j_1$  et  $j_2$  donnés ( $j_1 \geq j_2$ ).

Une autre façon d'arriver aux mêmes résultats, basée sur une représentation matricielle, est décrite à l'annexe 6D.



### 6.4.5 Les relations triangulaires

Lorsque  $j_1 \leq j_2$ , le même raisonnement nous conduit à une liste de valeurs qui s'arrête à  $j_2 - j_1$ . Nous pouvons nous affranchir de ces conditions en écrivant la liste des valeurs possibles sous la forme unifiée

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2, \dots, |j_1 - j_2| + 1, |j_1 - j_2|. \quad (6.98)$$

La liste (6.98) est le résultat central de la composition de deux moments cinétiques. Il peut s'écrire sous la forme plus compacte

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \quad (6.99)$$

avec la condition

$$j_1 + j_2 + j \text{ entier.} \quad (6.100)$$

Les relations (6.99) évoquent les inégalités satisfaites par les côtés d'un triangle. Pour cette raison, on les appelle les *relations triangulaires*. Cette dénomination mnémotechnique ne doit pas nous faire oublier que les valeurs de  $j$  dans les inégalités (6.99) doivent varier d'une borne à l'autre *par pas de 1* comme le montre (6.98). C'est cette contrainte qui est exprimée par la condition (6.100). L'analogie avec les côtés d'un triangle ne peut pas être poussée trop loin !

Les inégalités (6.99) sont exactement équivalentes aux inégalités

$$|j - j_2| \leq j_1 \leq j + j_2 \quad (6.101)$$

et

$$|j - j_1| \leq j_2 \leq j + j_1, \quad (6.102)$$

toujours avec la condition (6.100). L'équivalence entre (6.99), (6.101) et (6.102) est aussi vérifiée pour les côtés d'un triangle.

Avec la liste (6.98) ou les relations (6.99) et (6.100), nous pouvons vérifier que la nouvelle base comporte le même nombre de vecteurs que l'ancienne. Pour chaque valeur de  $j$ , il y a  $2j + 1$  valeurs de  $m$  et la taille de la nouvelle base est donc

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j + 1) = \sum_{i=0}^{2j_<} (2i + 2|j_1 - j_2| + 1),$$

où  $i = j - |j_1 - j_2|$  et  $j_<$  est la plus petite valeur parmi  $j_1$  et  $j_2$ . En sommant, on obtient, en utilisant  $|j_1 - j_2| = j_> - j_<$ ,

$$\begin{aligned} \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j + 1) &= 2j_<(2j_< + 1) + (2j_< + 1)(2j_> - 2j_< + 1) \\ &= (2j_< + 1)(2j_> + 1) \equiv (2j_1 + 1)(2j_2 + 1), \end{aligned}$$

c'est-à-dire la même dimension que pour la base  $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ .

### 6.4.6 Les coefficients de Clebsch-Gordan

Les états propres de  $J^2$  et des autres opérateurs de l'ECOC (6.90) sont des combinaisons linéaires des vecteurs de la base (6.91). Comme le montre la méthode itérative du §6.4.4, les coefficients de ces combinaisons linéaires peuvent tous être choisis *réels*. Ces coefficients sont appelés les *coefficients de Clebsch-Gordan*. Ils sont définis par la transformation

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j m) |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \quad (6.103)$$

qui relie les deux bases. En dépit de leur notation un peu inhabituelle, les coefficients

$$(j_1 j_2 m_1 m_2 | j m)$$

sont bien des nombres. Les quatre symboles précédant la barre verticale définissent l'état  $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$  correspondant tandis que les deux nombres à droite de cette barre caractérisent les valeurs propres  $j(j+1)$  et  $m$  correspondant à l'état construit. Les coefficients de Clebsch-Gordan sont parfois représentés par d'autres notations que celles ci-dessus.

Comme l'indique (6.93), la double somme dans (6.103) n'est qu'apparente puisque les valeurs de  $m_1$  et  $m_2$  sont reliés par

$$m_1 + m_2 = m. \quad (6.104)$$

Pour éviter de devoir rappeler sans cesse la relation (6.104), on convient que *les coefficients pour lesquels cette relation n'est pas satisfaite existent mais sont nuls*. De même, on convient que *les coefficients pour lesquels les relations triangulaires ne sont pas satisfaites sont également nuls*. On peut donc écrire

$$(j_1 j_2 m_1 m_2 | j m) = 0 \quad \begin{cases} \text{si } m_1 + m_2 \neq m \\ \text{ou si } j < |j_1 - j_2| \\ \text{ou si } j > j_1 + j_2. \end{cases} \quad (6.105)$$

Remarquons que la condition (6.100) doit néanmoins être satisfaite, comme d'ailleurs (6.36), pour que (6.105) ait un sens.

La valeur des coefficients de Clebsch-Gordan est déterminée en utilisant l'algorithme du §6.4.4. Cependant, ces coefficients ne sont pas complètement définis par ces méthodes. Une partie de cette indétermination est levée en choisissant des coefficients réels. De plus, le lecteur aura remarqué que le signe global du membre de droite de (6.96) par exemple a été choisi arbitrairement. Pour éviter l'existence de plusieurs définitions de ces coefficients, une *convention de signe* a été choisie qui utilise et complète le choix de signe dans (6.40). D'après la *convention de Condon et Shortley*, les signes des coefficients de Clebsch-Gordan sont régis par (6.40) et par les inégalités

$$(j_1 j_2 j_1 j - j_1 | j j) > 0. \quad (6.106)$$

La condition (6.106) exprime que les coefficients pour lesquels  $m_1$  est maximum et égal à  $j_1$ , et  $m$  est maximum et égal à  $j$  sont choisis *positifs* (on vérifie que ces coefficients ne peuvent pas s'annuler quand les relations triangulaires sont vérifiées). Remarquons que  $m_2$  n'est en général pas maximum puisqu'il est contraint par l'égalité (6.104).

En pratique, la relation (6.106) n'est pas d'emploi simple mais on peut montrer avec (6.40) qu'elle entraîne pour  $m \geq j_1 - j_2$  la relation plus générale

$$(j_1 j_2 j_1 m - j_1 |jm) > 0, \quad (6.107)$$

où seul  $m_1$  doit être maximum. Si  $j_1 > j_2$ , la relation (6.107) ne permet pas de fixer les signes des coefficients de Clebsch-Gordan pour  $m < j_1 - j_2$ . On peut alors les déterminer de proche en proche pour des valeurs décroissantes de  $m$  avec la relation

$$\text{signe}(j_1 j_2 m - j_2 j_2 |jm) = \text{signe}(j_1 j_2 m + 1 - j_2 j_2 |jm + 1). \quad (6.108)$$

Les propriétés (6.107) et (6.108) peuvent être démontrées par récurrence (voir l'annexe 6E). La convention (6.106) ou, plus simplement, ses corollaires (6.107) et (6.108) fixent le signe de tous les coefficients de Clebsch-Gordan pour  $m \geq 0$ . Pour  $m < 0$ , leurs signes (et leurs valeurs) peuvent être obtenus avec la relation de symétrie (6.117).

### 6.4.7 Cas général

Jusqu'à présent dans ce paragraphe 6.4, nous avons supposé que les moments cinétiques constituent un ECOC à eux seuls. Comme nous l'avons déjà vu au §6.2.6, d'autres opérateurs sont nécessaires dans les ECOC physiques. Appelons collectivement  $\tau_1$  les autres nombres quantiques d'un ECOC de  $\mathcal{E}_1$  et  $\tau_2$  ceux d'un ECOC de  $\mathcal{E}_2$ . Les états de base de  $\mathcal{E}$  s'écrivent alors

$$|\tau_1 \tau_2 j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = |\tau_1 j_1 m_1\rangle \otimes |\tau_2 j_2 m_2\rangle \quad (6.109)$$

Les nombres quantiques  $\tau_1$  et  $\tau_2$  apparaissent aussi dans la définition des états

$$|\tau_1 \tau_2 j_1 j_2 jm\rangle \quad (6.110)$$

si les opérateurs correspondants commutent aussi avec  $J^2$  et  $J_z$ .

L'algorithme développé au §6.4.4 fait usage des relations (6.44), (6.45) et (6.48) dont les coefficients ne dépendent pas des valeurs de  $\tau_1$  et  $\tau_2$ . Le même raisonnement conduira donc à la généralisation de (6.103),

$$|\tau_1 \tau_2 j_1 j_2 jm\rangle = \sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 |jm) |\tau_1 \tau_2 j_1 m_1 j_2 m_2\rangle. \quad (6.111)$$

Le point important est que les coefficients qui apparaissent dans (6.111) sont les mêmes que ceux calculés précédemment et qu'ils ne dépendent donc pas des nombres quantiques additionnels  $\tau_1$  et  $\tau_2$ . C'est cette propriété qui donne un caractère universel aux coefficients de Clebsch-Gordan et qui les rend si importants. Elle permet par exemple de composer plusieurs moments cinétiques (voir l'annexe 6F).

## 6.5 Coefficients de Clebsch-Gordan et coefficients $3jm$

### 6.5.1 Relations d'unitarité

Les coefficients de Clebsch-Gordan vérifient quelques relations simples, qui découlent du passage d'une base orthonormée à une autre. En effet, en vertu du théorème

2.2 appliqué à l'ECOC contenant (6.90), on obtient les relations d'orthogonalité

$$\langle \tau_1 \tau_2 j_1 j_2 j m | \tau'_1 \tau'_2 j'_1 j'_2 j' m' \rangle = \delta_{\tau_1 \tau'_1} \delta_{\tau_2 \tau'_2} \delta_{j_1 j'_1} \delta_{j_2 j'_2} \delta_{j j'} \delta_{m m'}. \quad (6.112)$$

Les relations (6.111), (6.109) et (6.46) permettent donc d'écrire

$$\begin{aligned} \langle \tau_1 \tau_2 j_1 j_2 j m | \tau_1 \tau_2 j_1 j_2 j' m' \rangle &= \delta_{j j'} \delta_{m m'} \\ &= \sum_{m_1 m_2} \sum_{m'_1 m'_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j m) (j_1 j_2 m'_1 m'_2 | j' m') \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \end{aligned}$$

ou

$$\sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j m) (j_1 j_2 m_1 m_2 | j' m') = \delta_{j j'} \delta_{m m'}. \quad (6.113)$$

Ces *premières relations d'unitarité* sont triviales lorsque  $m$  est différent de  $m'$  : dans ce cas, un des deux coefficients de chaque produit est toujours nul d'après (6.105). Par contre, si  $m = m'$ , elles expriment que la matrice réelle du changement de base est unitaire et donc orthogonale.

Dans une matrice orthogonale, les produits scalaires (6.113) de lignes différentes sont nuls. Cette propriété est aussi vraie pour les produits scalaires des colonnes de cette matrice. D'autre part, les normes des lignes comme des colonnes sont égales à l'unité. Dans le problème que nous étudions, l'indice de colonne correspond au couple  $(m_1, m_2)$  avec  $m_1 + m_2 = m$  tandis que l'indice de ligne correspond à  $j$ . La validité de (6.113) implique les *deuxièmes relations d'unitarité*

$$\sum_{j m} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j m) (j_1 j_2 m'_1 m'_2 | j m) = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}. \quad (6.114)$$

A nouveau, les relations (6.114) sont triviales si  $m_1 + m_2 \neq m'_1 + m'_2$ . Elles expriment l'orthogonalité de la matrice de transformation si  $m_1 + m_2 = m'_1 + m'_2$ .

Les relations (6.114) nous permettent d'inverser la relation (6.111) de changement de base. En effet, on peut combiner les vecteurs  $|\tau_1 \tau_2 j_1 j_2 j m\rangle$  sous la forme

$$\begin{aligned} &\sum_{j m} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j m) |\tau_1 \tau_2 j_1 j_2 j m\rangle \\ &= \sum_{j m} \sum_{m'_1 m'_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j m) (j_1 j_2 m'_1 m'_2 | j m) |\tau_1 \tau_2 j_1 m'_1 j_2 m'_2\rangle, \end{aligned}$$

où nous avons changé les indices muets de sommation dans (6.111). On déduit de (6.114), la relation

$$|\tau_1 \tau_2 j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = \sum_{j m} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j m) |\tau_1 \tau_2 j_1 j_2 j m\rangle \quad (6.115)$$

qui inverse (6.111).

## 6.5.2 Les coefficients $3jm$

En dépit de la simplicité de (6.113) et (6.114), les autres propriétés des coefficients de Clebsch-Gordan sont peu élégantes. On peut par exemple s'attendre en comparant la forme (6.99) des relations triangulaires avec les formes (6.101) et (6.102) à ce qu'il existe une certaine symétrie entre des compositions de moments cinétiques où

- les nombres quantiques  $j_1$  et  $j_2$  sont composés pour donner  $j$ ,
- les nombres quantiques  $j$  et  $j_1$  sont composés pour donner  $j_2$ ,
- les nombres quantiques  $j$  et  $j_2$  sont composés pour donner  $j_1$ ,

et ainsi de suite en permutant les deux premiers nombres quantiques de chaque ligne ci-dessus. Insistons sur le fait qu'il s'agit de *nombres quantiques* et non d'opérateurs. La relation entre *opérateurs* est toujours (6.82). Mais, dans beaucoup de cas, rien n'empêche le nombre quantique  $j$  d'être associé à  $\mathbf{J}_1$ , c'est-à-dire que la valeur propre de l'opérateur  $J_1^2$  soit égale au nombre  $j(j+1)$ . Des relations de symétrie entre les coefficients de Clebsch-Gordan des différents cas mentionnés ci-dessus existent mais elles sont peu élégantes. Par exemple, les relations

$$(j_2 j_1 m_2 m_1 | j m) = (-1)^{j_1 + j_2 - j} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j m) \quad (6.116)$$

et

$$(j_1 j_2 -m_1 -m_2 | j -m) = (-1)^{j_1 + j_2 - j} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j m) \quad (6.117)$$

sont encore assez simples, mais

$$(j_2 j -m_2 m | j_1 m_1) = (-1)^{j_2 + m_2} \sqrt{\frac{2j_1 + 1}{2j + 1}} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j m) \quad (6.118)$$

est déjà plus lourde. Comme il existe 12 relations de ce type, il est difficile de les mémoriser.

Pour résoudre ce problème, Wigner a introduit un coefficient proportionnel au coefficient de Clebsch-Gordan mais qui a une notation plus symétrique et des propriétés beaucoup plus simples. Le *coefficient*  $3jm$  est défini par

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 - j_2 - m_3} (2j_3 + 1)^{-1/2} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j_3 -m_3). \quad (6.119)$$

C'est un nombre réel (et pas une matrice!). Remarquons le signe moins devant  $m_3$  dans le coefficient de Clebsch-Gordan. Comme les deux coefficients sont proportionnels, on en déduit que le coefficient  $3jm$  est nul si les conditions

$$|j_1 - j_2| \leq j_3 \leq j_1 + j_2 \quad (j_1 + j_2 + j_3 \in \mathbf{N}) \quad (6.120)$$

ou

$$m_1 + m_2 + m_3 = 0 \quad (6.121)$$

ne sont pas vérifiées. Ces conditions sont des conséquences immédiates de (6.99), (6.100) et (6.104).

### 6.5.3 Propriétés de symétrie

On peut démontrer les propriétés de symétrie suivantes des coefficients  $3jm$ .

1. Les coefficients  $3jm$  changent de signe avec la phase  $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$  lors d'une permutation de deux "colonnes".

Par exemple,

$$\begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}. \quad (6.122)$$

2. Ils sont invariants pour toute permutation circulaire,

$$\begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}, \quad (6.123)$$

puisque ces permutations peuvent être décomposées en deux permutations de deux colonnes.

3. Ils changent de signe avec la phase  $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$  lorsque l'on change les signes des trois projections  $m_1$ ,  $m_2$  et  $m_3$ ,

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}. \quad (6.124)$$

Un corollaire de (6.124) est donc

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0 \quad \text{si } j_1 + j_2 + j_3 \text{ est impair} \quad (6.125)$$

en choisissant  $m_1 = m_2 = m_3 = 0$ .

Ces propriétés sont très simples. Elles permettent de construire les propriétés de symétrie des coefficients de Clebsch-Gordan en appliquant deux fois la définition (6.119). Selon les circonstances, il peut être préférable d'utiliser un type de coefficient plutôt que l'autre.

## Annexe 6A: Moment magnétique orbital

Nous avons vu au §3.4.1 que l'hamiltonien d'une particule de masse  $m$  et de charge  $q$ , plongée dans un champ magnétique et dans un potentiel central  $V(r)$ , est donné par l'équation (3.16),

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + V(r). \quad (6A.1)$$

Le potentiel vecteur  $\mathbf{A}$  se déduit de  $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$  [éq. (3.15)] sous la forme

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r} \quad (6A.2)$$

pour un champ d'induction  $\mathbf{B}$  homogène (indépendant de  $\mathbf{r}$ ). L'expression (6A.2) ne représente qu'un des choix possibles pour le potentiel vecteur puisque l'on peut lui ajouter le gradient d'une fonction arbitraire. Le fait de choisir une forme particulière est appelé un choix de *jauge*. La jauge (6A.2) présente la propriété simplificatrice

$$\text{div } \mathbf{A} = 0. \quad (6A.3)$$

On vérifie grâce à cette propriété que  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ , ce qui permet de simplifier l'équation (6A.1) ou (3.16) en

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{q}{m}\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{q^2}{2m}A^2 + V(r) \quad (6A.4)$$

dont nous allons étudier le second terme.

La forme (6A.2) du potentiel vecteur permet d'écrire

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} = \frac{1}{2}(\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{B} = \frac{1}{2}\mathbf{L} \cdot \mathbf{B} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \cdot \mathbf{L},$$

en utilisant les propriétés du produit mixte (mais sans modifier l'ordre des opérateurs  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{p}$  qui ne commutent pas), la définition (6.2) du moment cinétique orbital et le fait que  $\mathbf{B}$  est homogène et commute donc avec  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{p}$ . Le deuxième terme de (6A.4) devient donc

$$W = -\frac{q}{2m}\mathbf{B} \cdot \mathbf{L}, \quad (6A.5)$$

c'est-à-dire l'expression (6.52)

$$W = -\mathbf{B} \cdot \mathbf{M}_L, \quad (6A.6)$$

où  $\mathbf{M}_L$  est le moment magnétique orbital (6.53) de la particule.

Remarquons que le troisième terme de (6A.4) peut aussi jouer un rôle quand le champ magnétique est suffisamment fort.

## Annexe 6B: Représentation matricielle d'un spin

Nous avons vu au §2.3 que le choix d'une base fournit une représentation matricielle d'opérateurs. Le choix de la base  $|sm_s\rangle$  conduit à trois matrices de dimension  $2s + 1$  qui représentent les composantes de  $\mathbf{S}$ ,

$$\mathcal{S}_i = \langle sm_s | S_i | s' m'_s \rangle \quad (6B.1)$$

pour  $i = x, y, z$ . Ces matrices possèdent toutes les propriétés d'un spin et peuvent servir à visualiser les opérateurs  $S_i$  de façon plus concrète. Par exemple, elles vérifient les relations de structure (6.58). En particulier, la matrice  $\mathbf{S}^2 = \mathcal{S}_x^2 + \mathcal{S}_y^2 + \mathcal{S}_z^2$  est diagonale et vaut

$$\mathbf{S}^2 = s(s + 1), \quad (6B.2)$$

où la matrice unité est implicite.

Nous allons construire les matrices (6B.1) dans le cas d'un spin  $1/2$ . On obtient aisément

$$\mathcal{S}_z = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \mathcal{S}_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathcal{S}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

En combinant ces relations, on écrit

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}, \quad (6B.3)$$

où  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  et  $\sigma_z$  sont les fameuses *matrices de Pauli*

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \sigma_y &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \\ \sigma_z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (6B.4)$$

Ces matrices constituent avec la matrice unité une base de l'espace vectoriel des matrices  $2 \times 2$  hermitiques.

Les matrices  $\frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}$  fournissent une représentation matricielle du spin qui vérifie toutes les propriétés du §6.3.3. On vérifie aisément les propriétés mathématiques suivantes

$$\sigma_j \sigma_k = i \sigma_l + \delta_{jk}, \quad (6B.5)$$

où  $j, k, l$  est une permutation circulaire de  $x, y, z$ . Les relations (6B.5) entraînent les relations de structure

$$[\sigma_j, \sigma_k] = 2i \sigma_l. \quad (6B.6)$$

Si  $\mathbf{A}$  et  $\mathbf{B}$  sont des opérateurs vectoriels sur  $\mathcal{E}_r$ , (6B.5) montre que l'on a dans l'espace  $\mathcal{E}$  [éq. (6.62)],

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}). \quad (6B.7)$$



Cette relation peut aussi être démontrée pour les opérateurs

$$\hat{\sigma} = 2\mathbf{S} \quad (6B.8)$$

sans passer par une représentation matricielle.

Enfin, les matrices de Pauli sont, d'après (6B.5), des racines carrées de la matrice unité,

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1 \quad (6B.9)$$

[à comparer à (6.72)] et leurs valeurs propres sont donc  $\pm 1$ . De plus, pour  $j = x, y, z$ , elles satisfont

$$\text{Tr } \sigma_j = 0 \quad (6B.10)$$

et

$$\det \sigma_j = -1.$$

Leurs valeurs propres sont donc  $+1$  et  $-1$ . Enfin, (6B.5) et (6B.9) fournissent

$$\sigma_x \sigma_y \sigma_z = i, \quad (6B.11)$$

c'est-à-dire que le produit des matrices de Pauli est proportionnel à l'unité.

Les matrices de Pauli ont beaucoup été utilisées (et le sont parfois encore) pour représenter le spin de manière concrète en utilisant (6B.3). Cette représentation est parfois considérée comme plus simple que les opérateurs de l'espace  $\mathcal{E}_s$ . Remarquons cependant que l'emploi des matrices de Pauli n'apporte rien de particulier par rapport aux propriétés vues au §6.3.3. Tant qu'il n'y a qu'une seule particule dans le problème, leur emploi n'est pas compliqué. Par contre, les matrices de Pauli deviennent très peu pratiques pour décrire un système de plusieurs particules de spin  $1/2$ . Dans ce cas, le formalisme du §6.3 est bien plus compact et plus élégant.

## Annexe 6C: Spineurs d'une particule de spin 1/2

Dans l'espace  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{r}} \otimes \mathcal{E}_s$  [éq. (6.62)], nous choisissons la base

$$|\mathbf{r}\epsilon\rangle = |\mathbf{r}\rangle \otimes |\epsilon\rangle \quad (\epsilon = \pm) \quad (6C.1)$$

constituée du produit tensoriel de la base  $|\mathbf{r}\rangle$  de  $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$  par la base (6.63) de  $\mathcal{E}_s$ . Il s'agit bien d'une base puisque (2.64) et (6.68) montrent que

$$\langle \mathbf{r}\epsilon | \mathbf{r}'\epsilon' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta_{\epsilon\epsilon'} \quad (6C.2)$$

tandis que (2.65) et (6.69) entraînent

$$\sum_{\epsilon} \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\epsilon\rangle \langle \mathbf{r}\epsilon| = 1, \quad (6C.3)$$

où 1 est l'opérateur identité de l'espace produit tensoriel  $\mathcal{E}$ .

Considérons un ket  $|\psi\rangle$  quelconque de l'espace  $\mathcal{E}$ . On peut toujours l'écrire sous la forme

$$|\psi\rangle = |\psi_+\rangle \otimes |+\rangle + |\psi_-\rangle \otimes |-\rangle, \quad (6C.4)$$

où  $|\psi_{\epsilon}\rangle \in \mathcal{E}_{\mathbf{r}}$  et l'indice + ou - se rapporte à la projection +1/2 ou -1/2 du spin. Nous vérifions comme au §4.1 que  $|\psi\rangle$  n'est en général pas un produit tensoriel d'états de  $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$  et de  $\mathcal{E}_s$ . Ce n'est un produit tensoriel que si  $|\psi_+\rangle$  et  $|\psi_-\rangle$  sont proportionnels. Nous allons nous intéresser à la représentation de ce vecteur associée à la base (6C.1). Comme la base  $|\mathbf{r}\epsilon\rangle$  est discrète dans l'espace  $\mathcal{E}_s$ , nous pouvons représenter le ket  $|\psi\rangle$  par des matrices colonnes à deux composantes dans cet espace,

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \langle \mathbf{r} + | \psi \rangle \\ \langle \mathbf{r} - | \psi \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \mathbf{r} | \psi_+ \rangle \\ \langle \mathbf{r} | \psi_- \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}) \\ \psi_-(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (6C.5)$$

La matrice colonne à deux composantes  $\Psi(\mathbf{r})$  est appelée un *spineur*. Comme toute représentation, les spineurs permettent de faire des calculs qui conduisent aux mêmes résultats que les calculs dans l'espace  $\mathcal{E}$ . Par exemple, le produit scalaire de  $|\psi\rangle$  et  $|\varphi\rangle$  s'écrit en utilisant (6C.3)

$$\langle \psi | \varphi \rangle = \sum_{\epsilon} \int \psi_{\epsilon}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\epsilon}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \Psi^{\dagger}(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (6C.6)$$

où  $\Psi^{\dagger}$  est la matrice ligne adjointe du spineur  $\Psi$  et  $\Phi$  est le spineur associé à  $|\varphi\rangle$ .

Les composantes d'un spineur ont une interprétation physique directe. D'après le postulat IV, la probabilité pour qu'une particule de spin 1/2 dans un état  $|\psi\rangle$  ait une projection +1/2 est donnée par

$$\mathcal{P}(+\frac{1}{2}) = \int d\mathbf{r} |\langle \mathbf{r} + | \psi \rangle|^2 = \int d\mathbf{r} |\psi_+(\mathbf{r})|^2. \quad (6C.7)$$

Les composantes  $\psi_+(\mathbf{r})$  et  $\psi_-(\mathbf{r})$  d'un spineur  $\Psi$  sont respectivement les amplitudes de probabilité pour qu'une particule soit dans l'état  $|+\rangle$  et dans l'état  $|-\rangle$  au voisinage d'un point  $\mathbf{r}$ .

Dans la représentation  $|\mathbf{r}\epsilon\rangle$ , un opérateur  $A$  sera représenté par une matrice  $2 \times 2$  dont les éléments sont des opérateurs de  $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$  en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ ,

$$A \rightarrow \begin{pmatrix} \langle \mathbf{r} + |A|\mathbf{r}' + \rangle & \langle \mathbf{r} + |A|\mathbf{r}' - \rangle \\ \langle \mathbf{r} - |A|\mathbf{r}' + \rangle & \langle \mathbf{r} - |A|\mathbf{r}' - \rangle \end{pmatrix}. \quad (6C.8)$$

Lorsque l'opérateur  $A$  est local (§3.4.1), les éléments de la matrice (6C.8) sont tous proportionnels à  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ . On utilise souvent les matrices de Pauli définies à l'annexe 6B pour exprimer la matrice (6C.8) sous forme d'une combinaison linéaire de ces matrices et de la matrice unité.

# Annexe 6D: Valeurs propres et états propres de $J^2$ en représentation matricielle

## 6D.1 Principe

Dans cette annexe, nous allons déterminer les valeurs propres de  $J^2$  et les coefficients de Clebsch-Gordan par une autre méthode que celle du §6.4.4. Cette méthode a été expliquée à l'annexe 2C; ce qui suit illustre aussi la démonstration du théorème 2.5.

Dans la base  $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ , les représentations de  $J_1^2$ ,  $J_2^2$  et  $J_z$  sont des matrices diagonales. Par contre, la représentation de  $J^2$  est une matrice (infinie) non diagonale. Le théorème 2.4 du commutateur nous apprend qu'un grand nombre d'éléments de matrice sont nuls,

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J^2 | j_1' m_1' j_2' m_2' \rangle \sim \delta_{j_1 j_1'} \delta_{j_2 j_2'} \delta_{m_1 + m_2, m_1' + m_2'}. \quad (6D.1)$$

En effet, les états  $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$  sont des états propres des opérateurs  $J_1^2$ ,  $J_2^2$  et  $J_z$  qui commutent avec  $J^2$  puisqu'ils appartiennent au même ECOC (6.90). La matrice infinie qui représente  $J^2$  a donc une structure diagonale en blocs. Pour chacun de ces blocs, les blocs correspondants des matrices qui représentent  $J_1^2$ ,  $J_2^2$  et  $J_z$  sont proportionnels à la matrice unité. En diagonalisant chacun des blocs de  $J^2$ , nous pouvons construire des vecteurs propres communs aux quatre matrices. Nous pouvons ainsi à la fois déterminer toutes les valeurs propres de  $J^2$  et les représentations des vecteurs propres communs à l'ECOC.

## 6D.2 Valeurs propres

Nous pouvons nous limiter à l'étude de chaque bloc pris séparément. Fixons  $j_1$  et  $j_2$  et intéressons-nous aux différents blocs qui correspondent à toutes les valeurs de  $m$  compatibles avec le choix de  $j_1$  et  $j_2$ . Ces valeurs de  $m$  sont données au tableau 6.1 et leur dégénérescence  $g_m$  nous fournit la taille des blocs à diagonaliser. Nous allons d'abord rechercher les valeurs propres de chacun des blocs. Comme  $\mathbf{J}$  est un moment cinétique, nous savons déjà par (6.26) que toutes les valeurs propres de  $J^2$  sont de la forme  $j(j+1)$  où  $j$  est entier ou demi-entier.

Partons du bloc pour lequel  $m = j_1 + j_2$ . Ce bloc est de dimension 1. Son unique élément est

$$\begin{aligned} \langle j_1 j_1 j_2 j_2 | J^2 | j_1 j_1 j_2 j_2 \rangle &= j_1(j_1 + 1) + j_2(j_2 + 1) + 2j_1 j_2 \\ &= (j_1 + j_2)(j_1 + j_2 + 1) \end{aligned} \quad (6D.2)$$

en utilisant (6.86). La valeur de  $j$  est donc

$$j = j_1 + j_2. \quad (6D.3)$$

La valeur propre (6D.2) est aussi valeur propre de tous les autres blocs correspondant aux mêmes valeurs  $j_1$  et  $j_2$ . En effet, pour  $j$  donné, toutes les valeurs de  $m$  qui vérifient (6.37) sont possibles. Nous allons utiliser cette propriété pour calculer par récurrence toutes les valeurs propres de  $J^2$ .

La trace d'une matrice est égale à la somme de ses valeurs propres. Si toutes les valeurs propres sont connues, sauf une, la trace permet de déterminer celle-ci. Supposons d'abord que  $j_1 \geq j_2$  et que  $m \geq j_1 - j_2$  et appelons  $T_m$  la trace du bloc  $m$ ,

$$T_m = \sum_{m_1 m_2} [j_1(j_1 + 1) + j_2(j_2 + 1) + 2m_1 m_2] \quad (m_1 + m_2 = m), \quad (6D.4)$$

où nous avons employé la forme (6.86) de  $J^2$  et le fait que les éléments de matrice diagonaux de  $J_+$  et  $J_-$  sont nuls [éq. (6.51)]. Nous allons prouver au §6D.4 les relations de récurrence vérifiées par cette trace,

$$T_m = T_{m+1} + m(m + 1) \quad (6D.5)$$

pour  $m \geq j_1 - j_2$ , et

$$T_m = T_{m+1} \quad (6D.6)$$

pour  $j_1 - j_2 > m \geq j_2 - j_1$ . Ces relations de récurrence permettent de déterminer les valeurs propres de chaque bloc.

D'après (6.37), le nombre quantique  $m$  correspondant à la valeur de  $j$  donnée par (6D.3) peut prendre les valeurs

$$j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, -j_1 - j_2 + 1, -j_1 - j_2.$$

Le nombre  $T_{j_1+j_2}$  [éq. (6D.2)] doit donc aussi être valeur propre du bloc de dimension 2 correspondant à  $m = j_1 + j_2 - 1$  et de tous les autres blocs. La trace de ce bloc  $2 \times 2$  est, d'après (6D.5),

$$T_{j_1+j_2-1} = T_{j_1+j_2} + (j_1 + j_2 - 1)(j_1 + j_2) \quad (6D.7)$$

et  $(j_1 + j_2 - 1)(j_1 + j_2)$  est donc l'autre valeur propre. Nous en déduisons le nombre quantique

$$j = j_1 + j_2 - 1 \quad (6D.8)$$

comme résultat possible de la composition de  $j_1$  et  $j_2$  quand aucun de ces deux moments cinétiques n'est nul.

Si  $m$  est supérieur ou égal à  $j_1 - j_2$ ,  $T_{m+1}$  est la somme des valeurs propres du bloc  $m + 1$  de dimension  $j_1 + j_2 - m$ . Chacune des valeurs propres de ce bloc correspond à une valeur de  $j$  pour laquelle la projection  $m + 1$  est possible ( $j \geq m + 1$ ). Chacune des valeurs propres du bloc  $m + 1$  est donc également valeur propre du bloc  $m$  et la dernière valeur propre de ce bloc sera donnée par la différence  $T_m - T_{m+1}$  de leurs traces. D'après (6D.5), cette valeur propre est  $m(m + 1)$  et il lui correspond une nouvelle valeur de  $j$  qui est égale à  $m$  et qui est donc inférieure d'une unité à la plus petite valeur de  $j$  trouvée pour le bloc  $m + 1$ . Par récurrence, nous obtenons à partir du bloc  $m = j_1 + j_2$  jusqu'au bloc  $m = j_1 - j_2$  la suite (6.97) de valeurs de  $j$ ,

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2, \dots, j_1 - j_2 + 1, j_1 - j_2.$$

Lorsque  $m$  est égal à  $j_1 - j_2$ , la taille du bloc est  $2j_2 + 1$ . Elle correspond au plus grand nombre de valeurs possibles pour  $m_2$ , qui varie de  $-j_2$  à  $j_2$ . Lorsque  $m$  devient inférieur

à  $j_1 - j_2$  tout en restant positif, cette taille ne peut plus augmenter. Toutes les valeurs propres du bloc  $m = j_1 - j_2$  doivent rester valeurs propres des blocs  $0 \leq m \leq j_1 - j_2$ . La trace ne peut pas varier, en accord avec (6D.6). Comme tout le raisonnement que nous avons fait peut être recommencé symétriquement à partir de la projection minimum  $m = -j_1 - j_2$ , nous possédons toutes les valeurs propres de la matrice qui représente  $J^2$ . La liste (6.97) est donc complète. On obtient la liste (6.98) en considérant parallèlement le cas  $j_2 \geq j_1$ .

### 6D.3 Vecteurs propres

Pour chaque valeur propre  $j(j+1)$ , nous pouvons à présent déterminer les vecteurs propres correspondants des différents blocs. Leurs composantes sont obtenues en résolvant, pour chaque bloc  $m$ , le système

$$\sum_{m'_1 m'_2} [\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J^2 | j_1 m'_1 j_2 m'_2 \rangle - j(j+1) \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}] \langle j_1 m'_1 j_2 m'_2 | j_1 j_2 j m \rangle = 0 \quad (6D.9)$$

avec

$$m = m_1 + m_2 = m'_1 + m'_2 \quad (6D.10)$$

et

$$|m| \leq j \leq j_1 + j_2 \quad (6D.11)$$

où  $j$  varie d'une borne à l'autre par pas de 1. Les vecteurs propres normés de chaque bloc de la matrice représentant  $J^2$  sont les représentations des vecteurs propres  $|j_1 j_2 j m\rangle$  dans la base  $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ . Par définition [éq. (6.103)], leurs composantes ne sont rien d'autre que les coefficients de Clebsch-Gordan

$$(j_1 j_2 m_1 m_2 | j m) = \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle. \quad (6D.12)$$

Le signe des vecteurs propres réels des blocs est choisi en accord avec le corollaire (6.107) de la convention de Condon et Shortley pour  $m \geq |j_1 - j_2|$ , ou par récurrence avec la règle (6.108) pour  $0 \leq m < |j_1 - j_2|$ . Pour  $m < 0$ , on peut utiliser la relation (6.117) pour éviter de calculer les différents blocs et de les diagonaliser.

Les vecteurs propres d'une matrice symétrique sont orthogonaux. Comme ils sont en plus normés, leurs composantes, les coefficients de Clebsch-Gordan, vérifient les relations d'unitarité (6.113) et (6.114).

### 6D.4 Démonstration de (6D.5) et (6D.6)

Pour prouver ces relations, posons

$$S_m = \sum_{m_1 m_2} m_1 m_2 \quad (m_1 + m_2 = m) \quad (6D.13)$$

et éliminons  $m_1$ . Nous allons établir des relations de récurrence vérifiées par les sommes  $S_m$ .

Si  $m \geq j_1 - j_2 \geq 0$ , la borne inférieure de la somme sur  $m_2$  est  $m - j_1$ ,

$$S_m = \sum_{m_2=m-j_1}^{j_2} (m - m_2)m_2.$$

On a donc  $j_1 + j_2 - m + 1$  termes dans la somme  $S_m$  tandis que  $S_{m+1}$  en comporte un de moins,

$$S_{m+1} = \sum_{m_2=m-j_1+1}^{j_2} (m + 1 - m_2)m_2.$$

Ces sommes vérifient la relation de récurrence

$$\begin{aligned} S_m &= S_{m+1} + j_1(m - j_1) - \sum_{m_2=m-j_1+1}^{j_2} m_2 \\ &= S_{m+1} + j_1(m - j_1) - \frac{1}{2}j_2(j_2 + 1) + \frac{1}{2}(m - j_1)(m - j_1 + 1) \\ &= S_{m+1} - \frac{1}{2}j_1(j_1 + 1) - \frac{1}{2}j_2(j_2 + 1) + \frac{1}{2}m(m + 1). \end{aligned} \quad (6D.14)$$

En combinant (6D.4) et (6D.14), on obtient (6D.5).

Si  $m$  est inférieur à  $j_1 - j_2$ , la borne inférieure de la somme sur  $m_2$  dans (6D.13) est  $-j_2$  et on a

$$S_m = \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} (m - m_2)m_2 = - \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} m_2^2 = S_{m+1} \quad (6D.15)$$

puisque  $\sum m_2 = 0$  et que  $\sum m_2^2$  est indépendant de  $m$ . Avec (6D.4), (6D.15) conduit à (6D.6).

## Annexe 6E: Relations de récurrence entre coefficients de Clebsch-Gordan

Appliquons l'opérateur  $J_-$  à la définition (6.103) des états propres  $|j_1 j_2 j m + 1\rangle$ ,

$$J_- |j_1 j_2 j m + 1\rangle = (J_{1-} + J_{2-}) \sum_{m'_1 m'_2} (j_1 j_2 m'_1 m'_2 | j m + 1 \rangle | j_1 m'_1 j_2 m'_2 \rangle).$$

On obtient en réutilisant (6.103) pour  $|j_1 j_2 j m\rangle$  ainsi que (6.39),

$$\begin{aligned} & \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \sum_{m'_1 m'_2} (j_1 j_2 m'_1 m'_2 | j m \rangle | j_1 m'_1 j_2 m'_2 \rangle \\ = & \sum_{m'_1 m'_2} (j_1 j_2 m'_1 m'_2 | j m + 1 \rangle (\sqrt{(j_1 + m'_1)(j_1 - m'_1 + 1)} | j_1 m'_1 - 1 j_2 m'_2 \rangle \\ & + \sqrt{(j_2 + m'_2)(j_2 - m'_2 + 1)} | j_1 m'_1 j_2 m'_2 - 1 \rangle). \end{aligned}$$

Le produit scalaire avec  $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 |$  fournit la relation de récurrence

$$\begin{aligned} & \sqrt{(j-m)(j+m+1)} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j m \rangle \\ = & \sqrt{(j_1 - m_1)(j_1 + m_1 + 1)} (j_1 j_2 m_1 + 1 m_2 | j m + 1 \rangle \\ & + \sqrt{(j_2 - m_2)(j_2 + m_2 + 1)} (j_1 j_2 m_1 m_2 + 1 | j m + 1 \rangle \end{aligned} \quad (6E.1)$$

avec  $m = m_1 + m_2$  dans les cas non triviaux.

Un cas particulier utile est obtenu pour  $m_1 = j_1$  et  $m_2 = m - j_1$ ,

$$\begin{aligned} & \sqrt{(j-m)(j+m+1)} (j_1 j_2 j_1 m_2 | j m \rangle \\ = & \sqrt{(j_2 - m_2)(j_2 + m_2 + 1)} (j_1 j_2 j_1 m_2 + 1 | j m + 1 \rangle. \end{aligned} \quad (6E.2)$$

Quand ils ne sont pas trivialement nuls [éq. (6.105)], les deux coefficients de Clebsch-Gordan apparaissant dans cette relation ont toujours le même signe. En partant de  $m = j - 1$ , on démontre ainsi que la convention (6.106) de Condon et Shortley entraîne la propriété (6.107). De même, pour  $m_2 = j_2$  et  $m_1 = m - j_2$ , on obtient

$$\begin{aligned} & \sqrt{(j-m)(j+m+1)} (j_1 j_2 m_1 j_2 | j m \rangle \\ = & \sqrt{(j_1 - m_1)(j_1 + m_1 + 1)} (j_1 j_2 m_1 + 1 j_2 | j m + 1 \rangle. \end{aligned} \quad (6E.3)$$

Quand ils ne sont pas nuls, ces deux coefficients de Clebsch-Gordan ont le même signe, ce qui prouve (6.108).

Une relation de récurrence symétrique s'obtient en utilisant  $J_+$ ,

$$\begin{aligned} & \sqrt{(j+m)(j-m+1)} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j m \rangle \\ = & \sqrt{(j_1 + m_1)(j_1 - m_1 + 1)} (j_1 j_2 m_1 - 1 m_2 | j m - 1 \rangle \\ & + \sqrt{(j_2 + m_2)(j_2 - m_2 + 1)} (j_1 j_2 m_1 m_2 - 1 | j m - 1 \rangle, \end{aligned} \quad (6E.4)$$

avec  $m = m_1 + m_2$  dans les cas non triviaux.



## Annexe 6F: Composition de trois moments cinétiques

Comme la somme de deux moments cinétiques est un moment cinétique, on en déduit par récurrence que la somme d'un nombre quelconque de moments cinétiques est aussi un moment cinétique. Nous verrons dans MQ2 qu'il existe un moment cinétique qui joue un rôle privilégié : le *moment cinétique total* du système, qui est la somme de tous les moments cinétiques (orbitaux et de spin) de toutes les particules. Ce moment cinétique fournit toujours des observables  $J^2$  et  $J_z$  pour l'ECOC d'un système isolé. Il est donc crucial de pouvoir composer plus de deux moments cinétiques. Les méthodes que nous venons de voir permettent de résoudre ce problème. Nous allons les appliquer à titre d'exemple à la composition de trois moments cinétiques.

Considérons trois moments cinétiques  $\mathbf{J}_1$ ,  $\mathbf{J}_2$  et  $\mathbf{J}_3$  agissant dans des espaces différents et leur somme

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3. \quad (6F.1)$$

Nous allons procéder par itération en posant

$$\mathbf{J}_{12} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2, \quad (6F.2)$$

ce qui nous permet d'écrire

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_{12} + \mathbf{J}_3. \quad (6F.3)$$

On voit déjà que le problème est ramené à une succession de deux compositions.

Les états propres de  $J_1^2$ ,  $J_2^2$ ,  $J_{12}^2$  et  $J_{12z}$  sont donnés par

$$|j_1 j_2 j_{12} m_{12}\rangle = \sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j_{12} m_{12}) |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle. \quad (6F.4)$$

Ceux de  $J_1^2$ ,  $J_2^2$ ,  $J_{12}^2$ ,  $J_3^2$ ,  $J^2$  et  $J_z$  sont donc

$$\begin{aligned} & |(j_1 j_2) j_{12} j_3 j m\rangle \\ &= \sum_{m_{12} m_3} (j_{12} j_3 m_{12} m_3 | j m) |j_1 j_2 j_{12} m_{12}\rangle \otimes |j_3 m_3\rangle \\ &= \sum_{m_1 m_2 m_3} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j_{12} m_{12}) (j_{12} j_3 m_{12} m_3 | j m) |j_1 m_1 j_2 m_2 j_3 m_3\rangle, \end{aligned} \quad (6F.5)$$

où  $m_1 + m_2 + m_3 = m$  dans les termes qui ne sont pas trivialement nuls. A partir de (6F.5), on peut facilement démontrer les relations d'orthonormalité

$$\langle (j_1 j_2) j_{12} j_3 j m | (j'_1 j'_2) j'_{12} j'_3 j' m' \rangle = \delta_{j_1 j'_1} \delta_{j_2 j'_2} \delta_{j_{12} j'_{12}} \delta_{j_3 j'_3} \delta_{j j'} \delta_{m m'}. \quad (6F.6)$$

En particulier des états qui diffèrent par le nombre intermédiaire  $j_{12}$  sont orthogonaux et donc distincts.

Remarquons que l'on aurait pu procéder de façon différente en posant

$$\mathbf{J}_{13} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_3 \quad \text{puis} \quad \mathbf{J} = \mathbf{J}_{13} + \mathbf{J}_2$$

ou

$$\mathbf{J}_{23} = \mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3 \quad \text{puis} \quad \mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_{23}.$$

Il existe des relations entre les résultats des différents types de compositions, sur lesquelles nous reviendrons dans MQ2.

# Chapitre 7

## Méthodes d'approximation pour l'équation de Schrödinger stationnaire

### 7.1 Introduction

Aux chapitres 1 et 5, nous avons rencontré quelques cas où l'équation de Schrödinger stationnaire peut être résolue exactement. Il existe d'autres potentiels  $V(x)$  ou  $V(r)$  pour lesquels des solutions analytiques, parfois très compliquées, peuvent être trouvées. Cependant, la plupart des problèmes physiques intéressants conduisent à des équations dont les solutions ne sont pas connues analytiquement. Dans ces cas, il est nécessaire de disposer de méthodes d'approximation. Ces méthodes sont à la base de toutes nos connaissances en matière de spectres liés d'atomes, de molécules et de noyaux atomiques.

Les méthodes d'approximation les plus importantes se divisent en deux catégories, qui sont bien connues en mathématiques et en mécanique classique.

1. La *méthode des perturbations* recherche des solutions approchées d'un problème donné à partir des solutions d'un problème voisin qui peut être résolu exactement. Les conditions d'emploi de cette méthode sont donc relativement strictes. Les solutions approchées correspondent aux premiers termes d'un développement en série. La convergence de ces séries n'est généralement pas étudiée. Il arrive même que la méthode fournisse des résultats qui reproduisent convenablement une expérience alors que l'on peut démontrer que la série correspondante ne converge pas !

2. La *méthode des variations* recherche parmi une famille d'états arbitraires ceux qui se rapprochent le plus des solutions exactes du problème. Il est donc nécessaire de disposer de critères qui permettent de déterminer ces états optimaux. Ces critères prennent la forme d'un principe de minimum ou d'un principe stationnaire. La méthode des variations a un domaine d'application beaucoup plus vaste que la méthode des perturbations. Par contre, le contrôle théorique de la qualité du résultat est beaucoup plus difficile. C'est la comparaison avec l'expérience qui permet dans une certaine mesure de juger la validité de l'approximation.

Ces deux types de méthodes sont appliquées à l'équation de Schrödinger stationnaire dans les paragraphes suivants. L'équation de Schrödinger dépendant du temps est étudiée au chapitre 8.

## 7.2 Principe de la méthode des perturbations

Considérons un hamiltonien  $H$  indépendant du temps qui peut s'écrire sous la forme

$$H = H_0 + W. \quad (7.1)$$

La méthode des perturbations s'applique lorsque les deux conditions suivantes sont satisfaites :

1.  $H_0$  est "connu" : les états propres orthonormés et les valeurs propres de  $H_0$  sont connus analytiquement

$$H_0|\psi_{0n}^i\rangle = E_{0n}|\psi_{0n}^i\rangle \quad (7.2)$$

avec  $i = 1, \dots, g_n$  (nous supposons pour simplifier que le spectre est purement discret).

2.  $W$  est "petit" : les éléments de matrice non nuls de  $W$  sont petits devant certaines énergies caractéristiques du système décrit par  $H_0$ . Cette condition sera précisée ultérieurement [éq. (7.27)].

On appelle  $H_0$  l'*hamiltonien non perturbé* et  $W$  la *perturbation*. L'opérateur  $W$  est hermitique puisque  $H$  et  $H_0$  le sont. La condition de petitesse des éléments de matrice de  $W$  pose un problème dans le cas où des niveaux sont dégénérés. Cela nous amènera à traiter séparément le cas de la perturbation d'un niveau non dégénéré (§7.3), d'un niveau dégénéré (§7.4) ou d'un niveau presque dégénéré (annexe 7C).

Pour pouvoir distinguer les termes "petits" des autres, nous introduisons un paramètre  $\lambda$  réel sous la forme

$$W = \lambda H_1, \quad (7.3)$$

où c'est  $\lambda$  qui est petit. Les éléments de matrice de  $H_1$  sont du même ordre de grandeur que ceux de  $H_0$ . Nous allons utiliser  $\lambda$  comme paramètre d'un développement en série. Dans certains problèmes physiques, il existe un paramètre physique qui joue naturellement le rôle de  $\lambda$ , comme par exemple un champ extérieur. Dans d'autres problèmes, l'introduction de  $\lambda$  est artificielle. Il faudra donc que les réponses finales puissent être exprimées sous une forme où ce paramètre n'apparaît pas.

Nous allons chercher des solutions approchées de l'équation de Schrödinger stationnaire

$$(H_0 + \lambda H_1)|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (7.4)$$

qui vérifient les conditions

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E = E_0, \quad (7.5)$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} |\psi\rangle = |\psi_0\rangle, \quad (7.6)$$

où  $E_0$  est une des valeurs propres  $E_{0n}$  de  $H_0$  et  $|\psi_0\rangle$  est un vecteur propre associé à  $E_0$ . Remarquons que  $|\psi_0\rangle$  n'est pas nécessairement connu si la valeur propre  $E_0$  de  $H_0$  est dégénérée mais que  $E$  ne l'est pas.

Développons le vecteur propre  $|\psi\rangle$  sous la forme

$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + \lambda|\psi_1\rangle + \lambda^2|\psi_2\rangle + \dots \quad (7.7)$$

et la valeur propre  $E$  sous la forme

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots \quad (7.8)$$

Nous exigeons que ces solutions soient valables pour toute valeur de  $\lambda$  inférieure ou égale à la valeur physiquement intéressante. Les développements (7.7) et (7.8) limités à quelques termes fournissent donc une approximation de la solution  $|\psi\rangle$  d'énergie  $E$  voisine de l'énergie  $E_0$  du problème non perturbé. Comme les solutions (7.7) et (7.8) sont valables sur un domaine de valeurs de  $\lambda$ , l'équation (7.4) doit être satisfaite pour chaque puissance de  $\lambda$  séparément. On obtient à l'ordre 0

$$H_0|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle, \quad (7.9)$$

à l'ordre 1,

$$H_0|\psi_1\rangle + H_1|\psi_0\rangle = E_0|\psi_1\rangle + E_1|\psi_0\rangle, \quad (7.10)$$

à l'ordre 2,

$$H_0|\psi_2\rangle + H_1|\psi_1\rangle = E_0|\psi_2\rangle + E_1|\psi_1\rangle + E_2|\psi_0\rangle, \quad (7.11)$$

etc ...

De plus, l'état  $|\psi\rangle$  doit être normé, ce qui implique

$$\langle\psi_0|\psi_0\rangle = 1, \quad (7.12)$$

$$\langle\psi_0|\psi_1\rangle + \langle\psi_1|\psi_0\rangle = 0, \quad (7.13)$$

$$\langle\psi_0|\psi_2\rangle + \langle\psi_1|\psi_1\rangle + \langle\psi_2|\psi_0\rangle = 0, \quad (7.14)$$

etc ... Comme ces conditions ne suffisent pas à préciser complètement les solutions, nous imposons en plus la condition de phase

$$\langle\psi_0|\psi_i\rangle \text{ réel } \forall i. \quad (7.15)$$

De (7.13) et (7.15), on déduit

$$\langle\psi_0|\psi_1\rangle = 0. \quad (7.16)$$

De (7.14) et (7.15), on déduit

$$\langle\psi_0|\psi_2\rangle = -\frac{1}{2}\langle\psi_1|\psi_1\rangle, \quad (7.17)$$

et ainsi de suite. Les équations (7.9) à (7.17) nous permettent de calculer successivement les différents termes des développements (7.7) et (7.8).

## 7.3 Perturbation d'un niveau non dégénéré

### 7.3.1 Energie au premier ordre

Considérons un niveau non dégénéré de  $H_0$ , d'énergie  $E_{0n}$  et d'état propre  $|\psi_{0n}\rangle$ , et recherchons une solution qui tende vers cet état lorsque  $\lambda \rightarrow 0$ . L'équation (7.9) d'ordre 0 est satisfaite ainsi que la condition de normalisation (7.12).

Projetons l'équation (7.10) d'ordre 1 sur  $\langle\psi_{0n}|$

$$\langle\psi_{0n}|H_0|\psi_{1n}\rangle + \langle\psi_{0n}|H_1|\psi_{0n}\rangle = E_{0n}\langle\psi_{0n}|\psi_{1n}\rangle + E_{1n}. \quad (7.18)$$

D'après l'équation non perturbée, on sait que  $\langle\psi_{0n}|H_0 = E_{0n}\langle\psi_{0n}|$  d'où l'on déduit

$$E_{1n} = \langle\psi_{0n}|H_1|\psi_{0n}\rangle. \quad (7.19)$$

Au premier ordre, l'énergie de l'état est donnée par

$$E_n = E_{0n} + \langle\psi_{0n}|W|\psi_{0n}\rangle + O(\lambda^2). \quad (7.20)$$

Le nombre quantique  $n$  est encore utilisé pour caractériser  $E_n$  mais il n'a de sens précis que pour  $E_{0n}$ . On considère qu'il reste valable tant que l'énergie  $E_n$  ne diffère pas suffisamment de  $E_{0n}$  pour qu'elle puisse être confondue avec les énergies d'autres états.

### 7.3.2 Etat propre au premier ordre

Pour trouver la correction d'ordre 1 au vecteur propre d'ordre 0, nous allons développer  $|\psi_{1n}\rangle$  sur la base des états propres de  $H_0$ . La relation de fermeture donne le développement (dans lequel  $g_n = 1$ ),

$$|\psi_{1n}\rangle = \sum_p \sum_{i=1}^{g_p} |\psi_{0p}^i\rangle \langle\psi_{0p}^i|\psi_{1n}\rangle, \quad (7.21)$$

dont il faut déterminer les coefficients. Pour cela, projetons (7.10) sur  $\langle\psi_{0p}^i|$  pour  $p \neq n$ ,

$$\langle\psi_{0p}^i|H_0|\psi_{1n}\rangle + \langle\psi_{0p}^i|H_1|\psi_{0n}\rangle = E_{0n}\langle\psi_{0p}^i|\psi_{1n}\rangle \quad (7.22)$$

en tenant compte de l'orthogonalité entre états correspondant à des valeurs propres différentes (§2.4.2). Comme  $\langle\psi_{0p}^i|H_0 = E_{0p}\langle\psi_{0p}^i|$ , il vient

$$\langle\psi_{0p}^i|\psi_{1n}\rangle = \frac{\langle\psi_{0p}^i|H_1|\psi_{0n}\rangle}{E_{0n} - E_{0p}} \quad (p \neq n). \quad (7.23)$$

De plus, d'après (7.16), le coefficient manquant est donné par

$$\langle\psi_{0n}|\psi_{1n}\rangle = 0, \quad (7.24)$$

d'où l'on déduit

$$|\psi_{1n}\rangle = \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} |\psi_{0p}^i\rangle \frac{\langle\psi_{0p}^i|H_1|\psi_{0n}\rangle}{E_{0n} - E_{0p}}. \quad (7.25)$$

Le développement (7.25) conduit à l'approximation

$$|\psi_n\rangle = |\psi_{0n}\rangle + \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} |\psi_{0p}^i\rangle \frac{\langle \psi_{0p}^i | W | \psi_{0n} \rangle}{E_{0n} - E_{0p}} + O(\lambda^2). \quad (7.26)$$

Généralement, la correction  $|\psi_{1n}\rangle$  est connue sous forme d'une série. Si le spectre n'est pas purement discret, cette série est complétée par une intégrale sur l'indice réel associé au spectre continu.

Nous pouvons à présent préciser la condition de "petitesse" de  $W$ . Pour que le vecteur  $|\psi_n\rangle$  dans (7.26) diffère peu de  $|\psi_{0n}\rangle$ , il suffit que les coefficients des kets  $|\psi_{0p}^i\rangle$  soient petits, c'est-à-dire

$$|\langle \psi_{0p}^i | W | \psi_{0n} \rangle| \ll |E_{0n} - E_{0p}|. \quad (7.27)$$

Ces éléments de matrice de  $W$  doivent être petits devant les différences d'énergie caractéristiques de l'état perturbé. Cette condition ne peut pas être satisfaite si certains états ont la même énergie que l'état considéré.

### 7.3.3 Energie au deuxième ordre

Nous pouvons continuer la même procédure, mais à partir de l'expression (7.11) d'ordre 2. Projetons cette équation sur  $\langle \psi_{0n} |$ ,

$$\langle \psi_{0n} | H_0 | \psi_{2n} \rangle + \langle \psi_{0n} | H_1 | \psi_{1n} \rangle = E_{0n} \langle \psi_{0n} | \psi_{2n} \rangle + E_{2n}, \quad (7.28)$$

où nous avons tenu compte de (7.24). En faisant agir  $H_0$  à gauche sur son état propre, il vient

$$E_{2n} = \langle \psi_{0n} | H_1 | \psi_{1n} \rangle. \quad (7.29)$$

La correction d'ordre 2 peut être calculée puisque  $|\psi_{1n}\rangle$  est connu. Avec (7.25), il vient

$$E_{2n} = \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{|\langle \psi_{0p}^i | H_1 | \psi_{0n} \rangle|^2}{E_{0n} - E_{0p}}. \quad (7.30)$$

A l'ordre 2, l'énergie est donc donnée par

$$E_n = E_{0n} + \langle \psi_{0n} | W | \psi_{0n} \rangle + \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{|\langle \psi_{0p}^i | W | \psi_{0n} \rangle|^2}{E_{0n} - E_{0p}} + O(\lambda^3). \quad (7.31)$$

La correction de deuxième ordre est en général connue sous forme d'une série (à laquelle peut s'ajouter une intégrale si le spectre de  $H_0$  n'est pas purement discret). Les termes de cette série sont d'autant plus petits que les éléments de matrice  $|\langle \psi_{0p}^i | W | \psi_{0n} \rangle|$  sont petits ou que les différences d'énergies  $|E_{0n} - E_{0p}|$  sont grandes. On observe que si l'état perturbé est l'état fondamental, tous les termes de (7.30) sont négatifs et la correction  $\lambda^2 E_{2n}$  est donc toujours négative.

Il existe des techniques qui permettent dans certains cas d'écrire exactement l'expression de  $E_{2n}$  sous une forme compacte ne comportant ni somme sur un nombre quantique discret, ni intégrale sur un nombre quantique continu (annexe 7A). Une approximation est aussi décrite dans cette annexe.

En projetant (7.11) sur  $\langle \psi_{0p}^i |$  pour  $p \neq n$ , on obtient les corrections au deuxième ordre des états propres.

## 7.4 Perturbations d'un niveau dégénéré

### 7.4.1 Energies au premier ordre

Lorsqu'un niveau d'énergie  $E_{0n}$  de  $H_0$  est dégénéré, il existe plusieurs états  $|\psi_{0n}^i\rangle$  qui lui correspondent. Cependant, les valeurs propres de l'hamiltonien perturbé  $H$  peuvent ne pas être dégénérées. Lorsque  $\lambda$  tend vers 0, l'état  $|\psi\rangle$  tend vers un certain état  $|\varphi_0\rangle$  [éq. (7.6)], qui est bien défini quand l'énergie  $E$  de  $|\psi\rangle$  n'est pas elle-même dégénérée. Le problème que nous rencontrons ici est que cet état bien défini  $|\varphi_0\rangle$  est une certaine combinaison linéaire des  $|\psi_{0n}^i\rangle$ , qui n'est pas connue a priori.

En utilisant la relation de fermeture des états propres de  $H_0$ , nous pouvons écrire l'état non perturbé d'énergie  $E_{0n}$  sous la forme

$$|\varphi_{0n}\rangle = \sum_{j=1}^{g_n} |\psi_{0n}^j\rangle \langle \psi_{0n}^j | \varphi_{0n}\rangle, \quad (7.32)$$

puisque

$$\langle \psi_{0p}^i | \varphi_{0n}\rangle = 0 \quad (p \neq n) \quad (7.33)$$

d'après le fait que  $|\psi_{0p}^i\rangle$  et  $|\varphi_{0n}\rangle$  sont des états propres de  $H_0$  d'énergies différentes. Les coefficients  $\langle \psi_{0n}^j | \varphi_{0n}\rangle$  sont des nombres complexes que nous allons déterminer. Pour cela, nous utilisons l'équation (7.10) d'ordre 1, en dépit du fait que ces coefficients définissent une approximation d'ordre 0 de l'état étudié. Nous venons en effet de voir que  $|\varphi_{0n}\rangle$  est défini comme une limite d'états perturbés correspondant à des valeurs de  $\lambda$  qui tendent vers 0.

Projetons (7.10) sur  $\langle \psi_{0n}^i |$ . On obtient, après la simplification habituelle,

$$\langle \psi_{0n}^i | H_1 | \varphi_{0n}\rangle = E_{1n} \langle \psi_{0n}^i | \varphi_{0n}\rangle. \quad (7.34)$$

En introduisant (7.32) dans (7.34), on obtient le système d'équations

$$\sum_{j=1}^{g_n} (\langle \psi_{0n}^i | H_1 | \psi_{0n}^j\rangle - E_{1n} \delta_{ij}) \langle \psi_{0n}^j | \varphi_{0n}\rangle = 0, \quad (7.35)$$

pour  $i = 1, \dots, g_n$ . Ce système linéaire homogène ne possède de solution autre que la solution triviale, que si son déterminant est nul,

$$\det (\langle \psi_{0n}^i | H_1 | \psi_{0n}^j\rangle - E_{1n} \delta_{ij}) = 0. \quad (7.36)$$

L'équation (7.36) montre que les corrections  $E_{1n}$  à l'ordre 1 sont les  $g_n$  valeurs propres de la matrice d'éléments  $\langle \psi_{0n}^i | H_1 | \psi_{0n}^j\rangle$ . Comme  $H_1$  est hermitique, cette matrice est hermitique et ses valeurs propres sont bien réelles. Remarquons qu'il suffit de calculer  $\frac{1}{2}g_n(g_n + 1)$  éléments de cette matrice. Les valeurs propres  $E_{1n}^{(k)}$  pour  $k = 1, \dots, g_n$  fournissent les différents niveaux d'énergie dus à la perturbation de  $E_{0n}$ .

Lorsque ces valeurs propres sont toutes différentes, on dit que la dégénérescence est *complètement levée* par la perturbation. Dans le cas contraire, elle est *levée partiellement*, ou même *n'est pas levée* comme nous le verrons sur un exemple au §7.4.3.

## 7.4.2 Etats propres à l'ordre zéro

Aux valeurs propres  $E_{1n}^{(k)}$  correspondent des états propres  $|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle$  d'ordre 0 définis par (7.32). Les coefficients apparaissant dans (7.32) sont obtenus en résolvant les différents systèmes (7.35), et en normant les vecteurs  $|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle$ . Le nombre de systèmes distincts à résoudre dépend de la levée de dégénérescence mais il existe toujours  $g_n$  solutions linéairement indépendantes. Lorsque la dégénérescence n'est levée que partiellement, il reste un certain arbitraire sur la définition des  $|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle$  qui correspondent à des valeurs propres  $E_{1n}^{(k)}$  égales. Ces vecteurs doivent être construits orthonormés.

Une façon systématique de résoudre ces problèmes est de rechercher les vecteurs propres de la matrice hermitique d'éléments  $\langle\psi_{0n}^i|H_1|\psi_{0n}^j\rangle$ . Il existe des techniques analytiques et numériques efficaces pour construire des vecteurs propres orthonormés d'une matrice hermitique. Les composantes des vecteurs propres de cette matrice sont les coefficients  $\langle\psi_{0n}^j|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle$ . Si les vecteurs propres de la matrice sont orthonormés, on a

$$\sum_{j=1}^{g_n} \langle\psi_{0n}^j|\varphi_{0n}^{(l)}\rangle^* \langle\psi_{0n}^j|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle = \delta_{kl}. \quad (7.37)$$

En utilisant (7.32), cette relation peut être écrite sous la forme

$$\langle\varphi_{0n}^{(l)}|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle = \delta_{kl}. \quad (7.38)$$

Les vecteurs  $|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle$  sont alors des états propres orthonormés de  $H_0$ ,

$$H_0|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle = E_{0n}|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle. \quad (7.39)$$

Ils ne diffèrent des  $|\psi_{0n}^j\rangle$  que par un changement de base. Ils constituent une meilleure base que les états  $|\psi_{0n}^j\rangle$  pour l'énergie  $E_{0n}$ . En combinant (7.32), (7.34) et (7.37), on obtient

$$\langle\varphi_{0n}^{(l)}|H_1|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle = E_{1n}^{(k)} \sum_{j=1}^{g_n} \langle\varphi_{0n}^{(l)}|\psi_{0n}^j\rangle \langle\psi_{0n}^j|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle = E_{1n}^{(k)} \delta_{kl}. \quad (7.40)$$

Un cas particulier de (7.40) est, pour  $k = 1, \dots, g_n$ ,

$$E_{1n}^{(k)} = \langle\varphi_{0n}^{(k)}|H_1|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle, \quad (7.41)$$

qui nous rappelle (7.19).

Les corrections du premier ordre aux états propres et les corrections du deuxième ordre aux énergies sont décrites à l'annexe 7B. Le cas réaliste de niveaux presque dégénérés est expliqué à l'annexe 7C.

## 7.4.3 Observables qui commutent avec $H_0$ et $H_1$

Pour déterminer les corrections d'ordre 1 à l'énergie et les vecteurs propres à l'ordre 0, il faut diagonaliser une matrice hermitique dont la dimension est égale au degré de dégénérescence. Dans certains cas, cette matrice possède une structure diagonale en blocs, ce qui est particulièrement utile quand la dégénérescence est très grande.



Une structure diagonale en blocs apparaît si une observable  $A$  commute simultanément avec  $H_0$  et  $H_1$ , c'est-à-dire quand  $A$  appartient à la fois à un ECOC de  $H_0$  et à un ECOC de  $H$ . Dans ce cas, on choisit des états  $|\psi_{0n}^{ai}\rangle$  qui sont états propres de  $A$ ,

$$A|\psi_{0n}^{ai}\rangle = a|\psi_{0n}^{ai}\rangle \quad (i = 1, \dots, g_n^a), \quad (7.42)$$

où  $g_n^a$  est la dégénérescence de la paire de valeurs propres  $(E_{0n}, a)$ . En vertu du théorème du commutateur, on a alors

$$\langle \psi_{0n}^{ai} | H_1 | \psi_{0n}^{a'i'} \rangle = 0 \quad \text{si } a \neq a'. \quad (7.43)$$

La structure en blocs de la matrice correspondante est diagonale avec des blocs de dimension  $g_n^a \leq g_n = \sum_a g_n^a$ .

Si plusieurs observables appartiennent à la fois aux ECOC de  $H_0$  et  $H$ , chaque bloc correspondant à une valeur propre  $a$  de l'observable  $A$  possède lui-même une structure diagonale en blocs plus petits. Il peut arriver que les observables apparaissant dans un ECOC de  $H_0$  et dans un ECOC de  $H$  soient toutes les mêmes. Dans ce cas, la matrice correspondant à  $H_1$  est diagonale et ses valeurs propres sont données par la même formule

$$E_{1n}^{abc\dots} = \langle \psi_{0n}^{abc\dots} | H_1 | \psi_{0n}^{abc\dots} \rangle \quad (7.44)$$

que dans le cas non dégénéré [éq. (7.19)].

Par exemple, si l'hamiltonien  $H_0$  d'un potentiel central quelconque  $V_0(r)$  est perturbé par un petit terme *central*  $W(r)$ , des ECOC de  $H_0$  et  $H$  sont respectivement  $\{H_0, L^2, L_z\}$  et  $\{H, L^2, L_z\}$ . Si l'on utilise les états propres  $|\psi_{n,lm}\rangle$  de  $H_0$ , tout se passe comme s'il n'y avait pas de dégénérescence : les formules sont toutes identiques à celles du §7.3.

## 7.5 Principe de la méthode des variations

### 7.5.1 Ket d'essai et fonctionnelle

Considérons un hamiltonien  $H$  sur lequel nous ne faisons pas d'hypothèses particulières. On appelle *ket d'essai* un ket  $|\varphi\rangle$  quelconque de l'espace des états  $\mathcal{E}$ . La méthode *des variations* ou *variationnelle* est basée sur la construction de fonctionnelles (c'est-à-dire d'applications de  $\mathcal{E}$  dans  $\mathbb{R}$ ) qui possèdent des propriétés particulières vis-à-vis des états propres de  $H$ .

Bien qu'il existe plusieurs types de fonctionnelles intéressantes, nous nous limitons à la plus simple d'entre elles

$$W(|\varphi\rangle) = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle}. \quad (7.45)$$

Pour tout ket  $|\varphi\rangle$  de  $\mathcal{E}$ , cette fonctionnelle fournit un nombre réel, que nous notons aussi  $W$ , qui ne dépend pas de la norme de  $|\varphi\rangle$ .

Si nous appelons  $|\psi_n\rangle$  un état propre exact de  $H$ , on observe que

$$W(|\psi_n\rangle) = E_n, \quad (7.46)$$

où  $E_n$  est l'énergie correspondant à  $|\psi_n\rangle$ . Nous allons voir que la fonctionnelle (7.45) possède aussi des propriétés remarquables quand  $|\varphi\rangle$  n'est pas égal à  $|\psi_n\rangle$  mais en est proche.

### 7.5.2 Théorème de Ritz

*La valeur moyenne  $W(|\varphi\rangle)$  de l'hamiltonien  $H$  est stationnaire au voisinage de ses valeurs propres discrètes.*

Considérons un ket d'essai quelconque  $|\varphi\rangle$  et une variation arbitraire  $|\delta\varphi\rangle$  de ce ket. Ecrivons (7.45) sous la forme

$$\langle\varphi|\varphi\rangle W = \langle\varphi|H|\varphi\rangle$$

et étudions la variation au premier ordre de cette expression,

$$[\langle\delta\varphi|\varphi\rangle + \langle\varphi|\delta\varphi\rangle]W + \langle\varphi|\varphi\rangle\delta W = \langle\delta\varphi|H|\varphi\rangle + \langle\varphi|H|\delta\varphi\rangle.$$

Si  $W$  est stationnaire, on a

$$\delta W = 0 \tag{7.47}$$

et on peut encore écrire

$$\langle\delta\varphi|H - W|\varphi\rangle + \langle\varphi|H - W|\delta\varphi\rangle = 0. \tag{7.48}$$

Comme  $|\delta\varphi\rangle$  est arbitraire, nous pouvons aussi bien prendre  $|i\delta\varphi\rangle = i|\delta\varphi\rangle$  et obtenir

$$-i\langle\delta\varphi|H - W|\varphi\rangle + i\langle\varphi|H - W|\delta\varphi\rangle = 0. \tag{7.49}$$

En combinant (7.48) et (7.49), on obtient

$$\langle\delta\varphi|H - W|\varphi\rangle = 0 \quad \forall|\delta\varphi\rangle \tag{7.50}$$

et l'expression hermitique conjuguée. Comme  $|\delta\varphi\rangle$  est arbitraire, on voit qu'exiger que la fonctionnelle (7.45) soit stationnaire [condition (7.47)] est équivalent à l'équation de Schrödinger

$$(H - W)|\varphi\rangle = 0. \tag{7.51}$$

La fonctionnelle sera stationnaire si et seulement si  $|\varphi\rangle$  est un état propre  $|\psi_n\rangle$  de  $H$  et  $W$  est la valeur propre  $E_n$  correspondante.

### 7.5.3 Intérêt

Lorsqu'une variation  $\epsilon|\delta\varphi\rangle$  est petite, (7.47) et (7.46) conduisent à l'approximation

$$W(|\psi_n\rangle + \epsilon|\delta\varphi\rangle) = E_n + O(\epsilon^2) \tag{7.52}$$

où le dernier terme signifie que l'erreur sur l'énergie est du deuxième ordre en  $\epsilon|\delta\varphi\rangle$ . Comme  $|\psi_n\rangle$  n'est pas connu, on ne sait pas d'avance si  $\epsilon|\delta\varphi\rangle$  est petit. Néanmoins, il est parfois possible d'observer que pour certaines valeurs d'un paramètre dont dépend

un ket d'essai,  $W$  varie peu au voisinage de ces valeurs : la condition (7.47) est approximativement satisfaite. Le ket d'essai est donc "proche" d'un état propre  $|\psi_n\rangle$  et  $W$  est "proche" de  $E_n$ . Bien que le degré de proximité ne puisse pas être estimé facilement, la précision sur  $W$  est beaucoup meilleure que celle sur le ket d'essai.

La condition (7.47) ou la condition équivalente (7.50) sont aussi utilisées pour remplacer l'équation de Schrödinger exacte (7.51) par une équation approchée, mais plus simple. Cette technique est surtout utilisée dans les problèmes à plusieurs particules (chapitre 4). Elle permet parfois d'approcher une équation de Schrödinger comportant l'hamiltonien (4.12) par une ou plusieurs équations plus simples qui ressemblent à des équations de Schrödinger à une particule. C'est par exemple le principe de la méthode de Hartree-Fock qui permet une étude assez précise d'atomes, de molécules et de noyaux atomiques avec un grand nombre de particules.

## 7.6 Etude variationnelle de l'état fondamental

### 7.6.1 Inégalité

Théorème 7.1 : *Pour un ket d'essai  $|\varphi\rangle$  quelconque, on a*

$$W(|\varphi\rangle) \geq E_0, \quad (7.53)$$

où  $E_0$  est l'énergie de l'état fondamental. L'égalité se produit si et seulement si  $|\varphi\rangle$  est proportionnel à l'état propre exact  $|\psi_0\rangle$  associé à  $E_0$ .

En effet, développons  $|\varphi\rangle$  sur la base  $\{|\psi_n\rangle\}$  des états propres (inconnus) de  $H$  dont nous supposons les niveaux d'énergie  $E_n$  non dégénérés,

$$|\varphi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle, \quad (7.54)$$

où les coefficients de Fourier  $c_n = \langle \psi_n | \varphi \rangle$  sont donc aussi inconnus. Le carré de la norme de  $|\varphi\rangle$  est donné par

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \sum_n |c_n|^2$$

L'élément de matrice  $\langle \varphi | H | \varphi \rangle$  vaut successivement

$$\begin{aligned} \langle \varphi | H | \varphi \rangle &= \sum_n \sum_{n'} c_n^* c_{n'} \langle \psi_n | H | \psi_{n'} \rangle \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n, \end{aligned}$$

puisque  $H$  agit sur ses états propres. Comme l'énergie de l'état fondamental est la plus basse, on obtient l'inégalité

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle \geq E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0 \langle \varphi | \varphi \rangle \quad (7.55)$$

qui entraîne (7.53). L'égalité n'est possible que si tous les coefficients  $c_n$ , sauf  $c_0$ , sont nuls, c'est-à-dire si  $|\varphi\rangle = c_0 |\psi_0\rangle$ .

Le théorème 7.1 est en accord avec le théorème de Ritz. Le minimum de  $W(|\varphi\rangle)$  est un point stationnaire et il correspond à l'énergie de l'état fondamental  $|\psi_0\rangle$ . Mais (7.53) représente pour l'état fondamental un résultat plus fort que (7.50) puisque cette relation montre que  $W(|\varphi\rangle)$  possède toujours un minimum. Mettre en évidence un point stationnaire est plus difficile que trouver un minimum.

## 7.6.2 Application au calcul approché de $E_0$

En pratique, on utilise le théorème 7.1 de la façon suivante. On choisit une famille de kets d'essai  $|\varphi(\alpha)\rangle$  qui dépendent d'un paramètre  $\alpha$  et on calcule

$$\widetilde{W}(\alpha) := W[|\varphi(\alpha)\rangle]. \quad (7.56)$$

On remplace ainsi la fonctionnelle par une fonction du paramètre  $\alpha$ . D'après (7.53),  $\widetilde{W}(\alpha)$  est toujours supérieur ou égal à  $E_0$ . Si  $\alpha_0$  est la valeur qui minimise  $\widetilde{W}(\alpha)$ , on a donc aussi

$$\widetilde{W}(\alpha) \geq \widetilde{W}(\alpha_0) \geq E_0. \quad (7.57)$$

De toutes les valeurs  $\widetilde{W}(\alpha)$ ,  $\widetilde{W}(\alpha_0)$  est celle qui est la plus proche de  $E_0$ . C'est la meilleure approximation de  $E_0$  que l'on puisse obtenir avec les  $|\varphi(\alpha)\rangle$  considérés. D'après (7.52), l'erreur sur  $\widetilde{W}(\alpha_0)$  est quadratique en l'erreur sur  $|\varphi(\alpha_0)\rangle$ .

Le principe de cette méthode s'étend sans peine à un nombre quelconque de paramètres. Cependant, on n'a en général aucune garantie a priori que la famille de kets d'essai considérés est proche, pour un certain jeu de paramètres, de l'état fondamental du système. Le choix des kets d'essai est en général basé sur des considérations physiques ou sur leur souplesse (et parfois leur simplicité) d'emploi.

Cette méthode permet parfois aussi d'étudier des états excités (voir l'annexe 7D).

## 7.7 Méthode variationnelle des combinaisons linéaires

### 7.7.1 Principe et équations

La méthode présentée au §7.6.2 permet d'introduire un grand nombre de paramètres mais la recherche du minimum peut devenir très délicate. Cet inconvénient disparaît dans un cas particulier de la méthode générale, où le ket d'essai dépend linéairement des paramètres.

Choisissons un ensemble de  $N$  kets linéairement indépendants  $|\varphi_0\rangle, |\varphi_1\rangle, \dots, |\varphi_{N-1}\rangle$ . Ces kets ne sont pas forcément normés, *ni même orthogonaux*. Appliquons le théorème de Ritz au ket d'essai

$$|\varphi\rangle = \sum_{n=0}^{N-1} a_n |\varphi_n\rangle, \quad (7.58)$$

où les  $a_n$  sont des paramètres. On voit que ces paramètres apparaissent linéairement. Introduisons (7.58) dans la forme (7.50) du théorème de Ritz, en écrivant  $\langle\delta\varphi|$  sous la

forme

$$\langle \delta\varphi | = \sum_{n=0}^{N-1} (\delta a_n)^* \langle \varphi_n |.$$

On obtient l'équation

$$\sum_n (\delta a_n)^* \sum_{n'} \langle \varphi_n | H - W | \varphi_{n'} \rangle a_{n'} = 0$$

qui doit être vérifiée quels que soient les  $\delta a_n$ . On en déduit le système d'équations

$$\sum_{n'=0}^{N-1} (\langle \varphi_n | H | \varphi_{n'} \rangle - W \langle \varphi_n | \varphi_{n'} \rangle) a_{n'} = 0, \quad (7.59)$$

pour  $n = 0, \dots, N - 1$ . Ce système linéaire homogène est compatible si

$$\det (\langle \varphi_n | H | \varphi_{n'} \rangle - W \langle \varphi_n | \varphi_{n'} \rangle) = 0. \quad (7.60)$$

L'équation (7.60) fournit  $N$  racines  $W^{(i)}$  que nous supposons classées par valeurs croissantes

$$W^{(0)} \leq W^{(1)} \leq W^{(2)} \leq \dots \leq W^{(N-1)}. \quad (7.61)$$

Pour chacune de ces valeurs, le système (7.59) peut être résolu et fournit des coefficients  $a_n^{(i)}$  qui définissent une solution approchée (7.58).

Lorsque les kets  $|\varphi_n\rangle$  sont orthonormés, les équations (7.60) et (7.59) reviennent à déterminer les valeurs propres et les vecteurs propres d'une matrice d'éléments  $\langle \varphi_n | H | \varphi_{n'} \rangle$ . Cette matrice est hermitique. Lorsque les  $|\varphi_n\rangle$  ne sont pas orthogonaux, les équations (7.60) et (7.59) constituent un *problème aux valeurs propres généralisé*. Ce problème reste bien posé parce que la matrice hermitique d'éléments  $\langle \varphi_n | \varphi_{n'} \rangle$  est une matrice définie positive, comme le montre le fait que  $\langle \varphi | \varphi \rangle$  est positif quels que soient les  $a_n$ . Il existe des techniques algébriques bien établies pour résoudre ce problème généralisé.

Notons enfin que si les  $|\varphi_n\rangle$  sont choisis parmi les éléments d'une base  $\{|u_i\rangle\}$ , on retrouve les valeurs propres de la représentation matricielle de l'hamiltonien [éqs. (2C.1) et (2C.2)] au fait près que la taille des matrices est plus petite. On travaille alors avec une *base tronquée*. Les différentes propriétés qui sont discutées ci-dessous permettent de justifier le fait de tronquer une base pour rechercher les valeurs propres d'une observable  $A$ , pour autant que le principe variationnel puisse être appliqué à cette observable. Pour cela, il faut que le spectre de  $A$  soit borné inférieurement.

## 7.7.2 Interprétation

L'équation (7.53) nous dit que  $W^{(0)} \geq E_0$ . En fait il existe un résultat plus fort qui est fourni par deux théorèmes (la démonstration du théorème 7.3 est donnée dans l'annexe 7E).

Théorème 7.2 : Si les  $N$  premières valeurs propres  $E_i$  de l'observable  $H$  sont discrètes, alors

$$W^{(0)} \geq E_0, W^{(1)} \geq E_1, W^{(2)} \geq E_2, \dots, W^{(N-1)} \geq E_{N-1}. \quad (7.62)$$

Alors que le théorème de Ritz ne nous garantit que le fait que les  $W^{(i)}$  soient stationnaires au voisinage de  $E_i$ , ce résultat-ci généralise la propriété (7.53) à toutes les valeurs propres de la méthode variationnelle par combinaison linéaire. De plus, on a une propriété supplémentaire.

Théorème 7.3 (de Hylleraas-Undheim ou de Mac Donald) : Si la base est agrandie par l'adjonction d'un ket supplémentaire  $|\varphi_N\rangle$ , les nouvelles valeurs propres  $W'^{(i)}$  sont séparées par les anciennes valeurs propres  $W^{(i)}$  :

$$W'^{(0)} \leq W^{(0)} \leq W'^{(1)} \leq W^{(1)} \leq \dots \leq W'^{(N-1)} \leq W^{(N-1)} \leq W'^{(N)}. \quad (7.63)$$

Ces deux théorèmes sont souvent confondus dans la littérature. Ce n'est pas tellement étonnant car il existe des relations entre eux. Certaines inégalités (7.63) peuvent être déduites de (7.62) en appliquant le théorème 7.2 à la restriction de  $H$  au sous-espace engendré par  $|\varphi_0\rangle, \dots, |\varphi_N\rangle$ . De plus, le théorème 7.2 est une conséquence du théorème 7.3 quand les kets  $|\varphi_n\rangle$  appartiennent à une base, ou plus généralement si pour tout  $N$  le sous-espace engendré par les kets  $|\varphi_0\rangle, \dots, |\varphi_N\rangle$  est identique au sous-espace engendré par les  $N + 1$  premiers vecteurs d'une base. Cependant, le théorème 7.2 est valable pour des hypothèses plus générales.

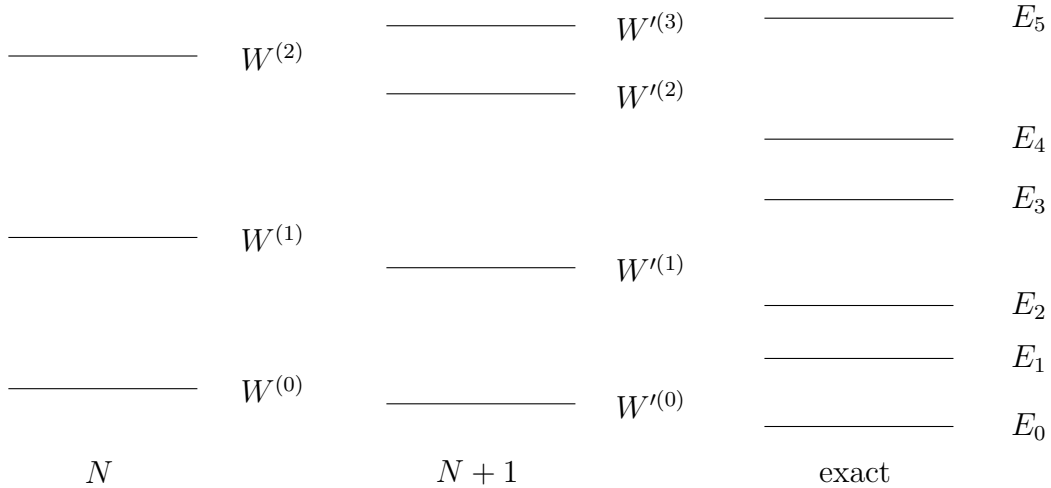


FIGURE 7.1 – Propriétés des approximations  $W^{(i)}$  et  $W'^{(i)}$  obtenues respectivement pour  $N$  et  $N + 1$  kets de base par la méthode variationnelle des combinaisons linéaires.

En combinant ces deux théorèmes, on voit que l'on se rapproche des valeurs exactes chaque fois que l'on agrandit la base. Cette situation est représentée schématiquement sur la figure 7.1.

Cette méthode peut être généralisée en choisissant une base qui dépend non linéairement d'un paramètre  $\alpha$  (ou de plusieurs paramètres). Dans ce cas, les  $W^{(i)}(\alpha)$  vérifient (7.62) pour toute valeur de  $\alpha$  et leur minimum vérifie donc aussi ces inégalités. En général, ce ne sont pas les mêmes valeurs du paramètre qui minimisent  $W^{(0)}(\alpha)$ ,  $W^{(1)}(\alpha)$ , etc. . . Lorsque ces valeurs sont différentes, le théorème 7.3 ne s'applique pas et (7.63) n'est pas nécessairement vérifié.

### 7.7.3 Observables qui commutent avec $H$

Comme au §7.4.3, le problème peut être simplifié s'il existe des observables qui commutent avec  $H$ . Appelons  $A, B, \dots$  les observables qui appartiennent à l'ECOC. Elles vérifient donc, entre autres, les relations

$$[H, A] = [H, B] = \dots = 0.$$

Choisissons des kets d'essai  $|\varphi_n^{ab\dots}\rangle$  qui sont états propres de ces observables

$$\begin{aligned} A|\varphi_n^{ab\dots}\rangle &= a|\varphi_n^{ab\dots}\rangle, \\ B|\varphi_n^{ab\dots}\rangle &= b|\varphi_n^{ab\dots}\rangle, \end{aligned}$$

etc . . . En vertu du théorème 2.4, on a alors

$$\left. \begin{aligned} \langle \varphi_n^{ab\dots} | H | \varphi_{n'}^{a'b'\dots} \rangle &= 0 \\ \langle \varphi_n^{ab\dots} | \varphi_{n'}^{a'b'\dots} \rangle &= 0 \end{aligned} \right\} \text{si } a \neq a', b \neq b', \dots$$

Les matrices apparaissant dans (7.59) et (7.60) ont une structure diagonale en blocs, ce qui permet d'étudier chaque bloc séparément. De plus, le théorème 7.2 devient dans ce cas

$$W^{ab\dots(i)} \geq E_i^{ab\dots}.$$

On obtient une information physique pour chaque ensemble de bons nombres quantiques  $\{a, b, \dots\}$ . Il est donc très important de choisir les kets d'essai en fonction des constantes du mouvement du problème. Nous verrons dans MQ2 que ce choix est facilité par l'étude des symétries du problème.

## Annexe 7A: Sommation de la correction du second ordre

La correction du second ordre (7.30) est peu pratique car elle est donnée par une série à laquelle s'ajoute une intégrale quand l'hamiltonien non perturbé possède un spectre continu. Une méthode due à Dalgarno et Lewis permet dans certains cas de sommer exactement cette série ainsi que l'intégrale éventuelle.

Le principe de la méthode consiste à repartir de la formule compacte (7.29),

$$E_{2n} = \langle \psi_{0n} | H_1 | \psi_{1n} \rangle, \quad (7A.1)$$

et de chercher une méthode directe de calcul pour  $|\psi_{1n}\rangle$  à la place de la série (7.25). Écrivons l'équation (7.10) sous la forme

$$(H_0 - E_{0n})|\psi_{1n}\rangle = (E_{1n} - H_1)|\psi_{0n}\rangle. \quad (7A.2)$$

Il est parfois possible de résoudre (7A.2) quand  $H_1$  n'est pas trop compliqué. Remarquons que cette équation n'est pas homogène et n'est donc ni une équation de Schrödinger, ni même une équation aux valeurs propres puisque  $E_{0n}$  et  $E_{1n}$  sont connus. Quand  $|\psi_{1n}\rangle$  peut être trouvé à partir de (7A.2), l'expression (7A.1) donne  $E_{2n}$  au moyen du calcul d'un seul élément de matrice.

Dans le cas d'un hamiltonien  $H_0 = p^2/2m + V(r)$  d'une particule dans un potentiel central, on tente de résoudre (7A.2) en passant en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ . L'équation aux dérivées partielles obtenue peut être résolue par séparation des variables quand  $(E_{1n} - H_1)\psi_{0n}$  se factorise en une fonction radiale multipliée par une harmonique sphérique  $Y_l^m$ . On écrit alors  $\psi_{1n}$  sous forme du produit d'une fonction radiale inconnue par la même harmonique sphérique. Il reste à rechercher une solution particulière quelconque  $g(r)$  d'une équation différentielle du second ordre non homogène en la variable  $r$ . La fonction  $\psi_{1n}$  cherchée sera donnée par  $g(r)Y_l^m(\Omega) - C\psi_{0n}(\mathbf{r})$  où  $C$  est fixé par la condition d'orthogonalité (7.16), c'est-à-dire par  $\langle \psi_{0n} | \psi_{1n} \rangle = 0$ . L'exemple le plus connu apparaît dans l'étude de l'effet Stark de l'atome d'hydrogène.

Nous allons aussi considérer ici une approximation simple, l'*approximation de fermeture*. Si les dénominateurs  $E_{0n} - E_{0p}$  ne diffèrent pas trop les uns des autres, on peut les remplacer par une constante  $\Delta E$  et on obtient

$$E_{2n} \approx \frac{1}{\Delta E} \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \langle \psi_{0n} | H_1 | \psi_{0p}^i \rangle \langle \psi_{0p}^i | H_1 | \psi_{0n} \rangle.$$

A un terme près, on voit apparaître dans cette expression la relation de fermeture. En ajoutant et en soustrayant ce terme, il vient l'expression

$$E_{2n} \approx \frac{1}{\Delta E} (\langle \psi_{0n} | H_1^2 | \psi_{0n} \rangle - \langle \psi_{0n} | H_1 | \psi_{0n} \rangle^2), \quad (7A.3)$$

qui se calcule à partir de  $|\psi_{0n}\rangle$  uniquement. Des formes plus précises de l'approximation de fermeture peuvent être obtenues en traitant exactement un certain nombre de termes de (7.30) et en faisant l'approximation de fermeture (avec les additions et soustractions nécessaires) sur le reste de la somme.



## Annexe 7B: Corrections d'ordre supérieur dans le cas dégénéré

Les corrections d'ordre supérieur dans le cas dégénéré s'obtiennent comme dans le cas non dégénéré si l'on utilise la base des états  $|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle$  du §7.4.2.

Repartons de l'équation (7.10) d'ordre 1, mais écrite en utilisant la nouvelle base  $|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle$  à l'énergie  $E_{0n}$ ,

$$H_0|\psi_{1n}^{(k)}\rangle + H_1|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle = E_{0n}|\psi_{1n}^{(k)}\rangle + E_{1n}^{(k)}|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle. \quad (7B.1)$$

Projetée sur  $\langle\varphi_{0n}^{(k)}|$ , (7B.1) redonne (7.41). Projetons (7B.1) sur la base  $\{\langle\psi_{0p}^i|\}$ ; on obtient pour  $p \neq n$ ,

$$\langle\psi_{0p}^i|\psi_{1n}^{(k)}\rangle = \frac{\langle\psi_{0p}^i|H_1|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle}{E_{0n} - E_{0p}}. \quad (7B.2)$$

Cette expression ressemble à l'équation (7.23) du cas non dégénéré. La condition (7.16) est satisfaite si on choisit

$$\langle\psi_{0n}^i|\psi_{1n}^{(k)}\rangle = 0, \quad (7B.3)$$

ce qui permet d'écrire l'expression, analogue à (7.26),

$$|\psi_n^{(k)}\rangle = |\varphi_{0n}^{(k)}\rangle + \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} |\psi_{0p}^i\rangle \frac{\langle\psi_{0p}^i|W|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle}{E_{0n} - E_{0p}} + O(\lambda^2). \quad (7B.4)$$

Remarquons que l'on aurait pu projeter sur  $\langle\varphi_{0p}^{(l)}|$  au lieu de  $\langle\psi_{0p}^i|$ , mais on ne connaît pas toujours tous les états  $|\varphi_{0p}^{(l)}\rangle$  puisque leur construction exige une diagonalisation de matrice pour chaque valeur de  $p$ . Il est donc en général plus économique de conserver la base  $\{|\psi_{0p}^i\rangle\}$  pour le développement de  $|\psi_n^{(k)}\rangle$ .

L'équation (7.11) d'ordre 2 devient

$$H_0|\psi_{2n}^{(k)}\rangle + H_1|\psi_{1n}^{(k)}\rangle = E_{0n}|\psi_{2n}^{(k)}\rangle + E_{1n}^{(k)}|\psi_{1n}^{(k)}\rangle + E_{2n}^{(k)}|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle. \quad (7B.5)$$

Pour calculer  $E_{2n}^{(k)}$ , il suffit de projeter (7B.5) sur  $\langle\varphi_{0n}^{(k)}|$ . Avec (7.32) et (7B.3), on obtient après simplifications

$$E_{2n}^{(k)} = \langle\varphi_{0n}^{(k)}|H_1|\psi_{1n}^{(k)}\rangle \quad (7B.6)$$

ou, en utilisant (7B.4),

$$E_{2n}^{(k)} = \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{|\langle\psi_{0p}^i|H_1|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle|^2}{E_{0n} - E_{0p}}. \quad (7B.7)$$

Cette expression reste étonnamment proche de (7.30), grâce à l'emploi des états  $|\varphi_{0n}^{(k)}\rangle$ . Les composantes de  $|\psi_{2n}^{(k)}\rangle$  s'obtiennent en projetant (7B.5) sur  $\langle\psi_{0p}^i|$  pour  $p \neq n$ .

## Annexe 7C: Perturbations de niveaux presque dégénérés

Il peut arriver qu'une perturbation  $W$  ait le même ordre de grandeur que la séparation entre quelques niveaux. Ces niveaux ne sont ni dégénérés, ni bien séparés et les méthodes précédentes ne s'appliquent pas. Les niveaux sont alors *presque* (ou *quasi*) *dégénérés*. Considérons  $N$  niveaux presque dégénérés d'énergies

$$E_{0n} = \bar{E}_0 + E'_{0n}, \quad (7C.1)$$

où  $\bar{E}_0$  est l'énergie moyenne des  $E_{0n}$  et les énergies  $E'_{0n}$  sont petites. Nous allons décomposer  $H_0$  en deux termes.

$$H_0 = \bar{H}_0 + H'_0, \quad (7C.2)$$

où les états propres  $|\psi_{0n}\rangle$  de  $H_0$  sont aussi états propres de  $H'_0$  avec les valeurs propres

$$E'_{0n} = \langle \psi_{0n} | H'_0 | \psi_{0n} \rangle \quad (7C.3)$$

et de  $\bar{H}_0$  avec les valeurs propres

$$\bar{E}_0 = \langle \psi_{0n} | \bar{H}_0 | \psi_{0n} \rangle \quad \forall n. \quad (7C.4)$$

L'équation (7C.3) indique que  $H'_0$  est petit. Il arrive souvent que la décomposition (7C.2) apparaisse naturellement dans l'hamiltonien. Sinon il est toujours possible de la réaliser en utilisant la décomposition spectrale (2.79). Remarquons cependant qu'il n'est pas nécessaire de construire  $\bar{H}_0$  et  $H'_0$  explicitement tant que l'on ne s'intéresse qu'aux corrections d'ordre 1 à l'énergie.

Appliquons les résultats du §7.4.1 à l'hamiltonien

$$H = \bar{H}_0 + (H'_0 + W), \quad (7C.5)$$

où nous traitons  $H'_0 + W$  comme une perturbation de l'hamiltonien  $\bar{H}_0$  à l'énergie  $\bar{E}_0$  qui est  $N$  fois dégénérée. D'après (7.36), les corrections  $E_1$  de l'énergie sont données par l'équation

$$\det (\langle \psi_{0n} | H'_0 + W | \psi_{0n'} \rangle - E_1 \delta_{nn'}) = 0$$

ou par

$$\det [\langle \psi_{0n} | W | \psi_{0n'} \rangle + (E_{0n} - \bar{E}_0 - E_1) \delta_{nn'}] = 0. \quad (7C.6)$$

L'équation (7C.6) donne immédiatement les  $N$  énergies corrigées  $\bar{E}_0 + E_1^{(k)}$ . Si  $H'_0$  est beaucoup plus petit que  $W$ ,  $E_{0n} - \bar{E}_0$  est négligeable dans (7C.6) et on retrouve (7.36). Si  $H'_0$  est beaucoup plus grand que  $W$ , les termes non diagonaux du déterminant ne contribuent qu'au deuxième ordre en la perturbation et les termes diagonaux fournissent

$$\bar{E}_0 + E_1^{(k)} \approx E_{0k} + \langle \psi_{0k} | W | \psi_{0k} \rangle. \quad (7C.7)$$

On retrouve alors le cas non dégénéré (7.20). Si  $H'_0$  et  $W$  sont proches, les énergies ont un comportement plus compliqué que l'on obtient en diagonalisant la matrice d'éléments

$$E_{0n} \delta_{nn'} + \langle \psi_{0n} | W | \psi_{0n'} \rangle. \quad (7C.8)$$

## Annexe 7D: Application de la méthode variationnelle aux états excités

En principe, la méthode variationnelle s'applique aussi à l'étude des états excités. Si le ket d'essai  $|\varphi\rangle$  est orthogonal à l'état fondamental  $|\psi_0\rangle$ , le coefficient de Fourier  $c_0$  du développement (7.54) du ket d'essai est nul et (7.55) est remplacé par

$$\langle\varphi|H|\varphi\rangle \geq E_1\langle\varphi|\varphi\rangle \quad (7D.1)$$

et on obtient donc l'inégalité

$$W(|\varphi\rangle) \geq E_1 \quad (\langle\psi_0|\varphi\rangle = 0). \quad (7D.2)$$

La formule (7D.2) permet apparemment d'étudier le premier état excité. Elle serait alors plus pratique que le théorème de Ritz. Cependant, comme  $|\psi_0\rangle$  n'est pas connu exactement, il est souvent difficile d'appliquer la condition d'orthogonalité.

Il existe cependant un cas où (7D.2) s'applique sans problème. S'il existe une observable  $A$  qui commute avec  $H$ , l'état non dégénéré  $|\psi_0\rangle$  est forcément un état propre de  $A$ . La condition sera satisfaite si l'on choisit un ket d'essai  $|\varphi\rangle$  qui est un état propre de  $A$  correspondant à une autre valeur propre.

L'équation (7D.2) peut être généralisée à d'autres états excités si  $|\varphi\rangle$  est orthogonal à  $|\psi_0\rangle$ ,  $|\psi_1\rangle$ , etc ... Les formules résultantes sont utiles quand l'ECOC du problème permet de choisir un état  $|\varphi\rangle$  qui diffère de  $|\psi_0\rangle$ ,  $|\psi_1\rangle$ , ... par au moins un bon nombre quantique. Par exemple, le spectre d'un potentiel central  $V(r)$  peut être étudié en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  avec des fonctions d'essai

$$\varphi_l^m(\mathbf{r}) = Y_l^m(\Omega)\chi_l(r),$$

où  $\chi_l$  est de carré sommable. Ces fonctions d'essai fournissent des majorants des énergies les plus basses pour chaque valeur de  $l$ . En effet, elles sont fonctions propres de  $L^2$  et sont donc orthogonales à toutes les fonctions d'onde exactes  $|\psi_{n_r l m}\rangle$  avec  $l' \neq l$ . On obtient ainsi pour tout  $l$  des majorants de l'énergie  $E_{0l}$  correspondant à  $n_r = 0$ .

## Annexe 7E: Démonstration du théorème 7.3

Cette démonstration du théorème 7.3 est inspirée de la démonstration de Mac Donald. Soit la matrice d'ordre  $N$  constituée des éléments de matrice  $\langle \varphi_n | H | \varphi_{n'} \rangle$  pour  $n, n' = 0, \dots, N-1$ . Appelons  $W^{(i)}$  ses valeurs propres classées comme en (7.61). Les vecteurs propres correspondants permettent de définir des kets  $|\chi_n\rangle$ , combinaisons linéaires des  $|\varphi_n\rangle$ , tels que la matrice  $\langle \chi_n | H | \chi_{n'} \rangle$  est diagonale.

Adjoignons  $|\varphi_N\rangle$  à  $|\varphi_0\rangle, \dots, |\varphi_{N-1}\rangle$ . Les valeurs propres de la matrice d'ordre  $N$  ne sont pas modifiées par un changement de base. Calculons les valeurs propres de la matrice élargie dans la base constituée de  $|\chi_0\rangle, \dots, |\chi_{N-1}\rangle$  et  $|\varphi_N\rangle$ . Ces valeurs propres  $W'$  sont données par l'équation

$$f(W') = 0, \quad (7E.1)$$

où

$$f(W') = \begin{vmatrix} W^{(0)} - W' & 0 & \dots & 0 & \langle \chi_0 | H | \varphi_N \rangle \\ 0 & W^{(1)} - W' & \dots & 0 & \langle \chi_1 | H | \varphi_N \rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & W^{(N-1)} - W' & \langle \chi_{N-1} | H | \varphi_N \rangle \\ \langle \varphi_N | H | \chi_0 \rangle & \langle \varphi_N | H | \chi_1 \rangle & \dots & \langle \varphi_N | H | \chi_{N-1} \rangle & \langle \varphi_N | H | \varphi_N \rangle - W' \end{vmatrix}. \quad (7E.2)$$

Développons ce déterminant suivant les mineurs de la dernière ligne

$$f(W') = (\langle \varphi_N | H | \varphi_N \rangle - W') \prod_{i=0}^{N-1} (W^{(i)} - W') - \sum_{i=0}^{N-1} |\langle \varphi_N | H | \chi_i \rangle|^2 \prod_{j \neq i} (W^{(j)} - W').$$

Nous allons étudier le signe de ce polynôme de degré  $N+1$  en  $W'$ . D'abord on a

$$\begin{aligned} \lim_{W' \rightarrow -\infty} f(W') &= +\infty, \\ \lim_{W' \rightarrow +\infty} f(W') &= (-1)^{N+1} \infty. \end{aligned}$$

De plus, on a

$$f(W^{(i)}) = -|\langle \varphi_N | H | \chi_i \rangle|^2 \prod_{j \neq i} (W^{(j)} - W^{(i)}) \quad (7E.3)$$

et donc

$$\text{signe } f(W^{(i)}) = (-1)^{i+1}. \quad (7E.4)$$

Lorsque  $W'$  varie de  $-\infty$  à  $+\infty$ , la fonction  $f(W')$  part de  $+\infty$ , est négative en  $W^{(0)}$ , positive en  $W^{(1)}$ , négative en  $W^{(2)}$ ,  $\dots$ , de signe  $(-1)^N$  en  $W^{(N-1)}$  et de signe  $(-1)^{N+1}$  quand  $W'$  tend vers  $+\infty$ . Elle change donc de signe  $N+1$  fois. La seule possibilité est donc que ses  $N+1$  zéros soient séparés par les  $W^{(i)}$  et vérifient donc (7.63).

# Chapitre 8

## Méthodes d'approximation pour l'équation de Schrödinger dépendant du temps

### 8.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous revenons à l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle, \quad (8.1)$$

qui est définie par le postulat VI (§3.2.6). Comme cette équation ne peut en général pas être résolue exactement, nous allons considérer dans les paragraphes suivants diverses méthodes de résolution approchée.

Lorsque l'hamiltonien  $H$  ne dépend pas du temps, l'équation (8.1) peut être résolue formellement. Dans ce cas, (3.26) et (3A.10) fournissent la solution

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)H} |\psi(t_0)\rangle. \quad (8.2)$$

On est ainsi ramené à l'étude de l'équation de Schrödinger stationnaire. La résolution du problème dépendant du temps revient à rechercher les valeurs propres  $E_n$  et les états propres  $|\varphi_n\rangle$  de cet hamiltonien indépendant du temps,

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle. \quad (8.3)$$

Si l'on développe  $|\psi(t_0)\rangle$  sur la base des états  $|\varphi_n\rangle$ ,

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n a_n |\varphi_n\rangle, \quad (8.4)$$

on peut écrire (8.2) sous la forme

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n a_n e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)E_n} |\varphi_n\rangle. \quad (8.5)$$

Quand  $|\psi(t_0)\rangle$  est l'état propre  $|\varphi_i\rangle$  de  $H$ , (8.5) se réduit à

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)E_i} |\varphi_i\rangle. \quad (8.6)$$

Comme  $|\psi(t)\rangle$  ne diffère de  $|\varphi_i\rangle$  que par une phase, ces deux états représentent la même situation physique. C'est pour cette raison que l'étude de l'équation (8.3) suffit dans beaucoup de problèmes physiques où l'hamiltonien ne dépend pas du temps. Dans ce cas, les méthodes d'approximation du chapitre 7 peuvent être utilisées.

Par contre, quand  $H(t)$  dépend explicitement du temps, la résolution de l'équation (8.1) demande de nouvelles méthodes d'approximation. La notion d'opérateur d'évolution présentée à l'annexe 3A peut s'avérer utile pour construire certaines de ces approximations mais ne représente pas une réelle simplification vis-à-vis de l'équation (8.1).

Pour résoudre (8.1) de façon approchée, on dispose comme d'habitude des méthodes des perturbations et des variations. La méthode des perturbations nécessite ici aussi l'existence d'un problème voisin dont la solution est connue : ce problème ne pourra être qu'un problème dont l'hamiltonien est indépendant du temps. Mais en plus de ces méthodes traditionnelles, de nouvelles possibilités apparaissent, basées sur la vitesse de variation de  $H$  vis-à-vis du temps. Ces méthodes approchées s'appliquent pour des variations rapides devant certains temps caractéristiques du système avec l'*approximation soudaine* (voir l'annexe 8A) et pour des variations très lentes avec l'*approximation adiabatique* (voir l'annexe 8B).

## 8.2 Méthode des perturbations

### 8.2.1 Hypothèses

Pour appliquer la méthode des perturbations, nous allons faire des hypothèses proches de celles du cas où l'hamiltonien ne dépend pas du temps. Nous allons supposer que l'hamiltonien du problème peut être décomposé en un terme "connu" et un terme "petit". Le terme connu ne peut être qu'indépendant du temps puisque nous ne connaissons de solutions analytiques exactes que dans ce cas.

L'hamiltonien du problème s'écrit sous la forme

$$H(t) = H_0 + W(t). \quad (8.7)$$

L'hamiltonien indépendant du temps  $H_0$  possède des valeurs propres et états propres orthonormés connus

$$H_0|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle. \quad (8.8)$$

Pour simplifier la présentation, nous supposons que les énergies ne sont pas dégénérées. La perturbation  $W(t)$  dépend du temps et est petite devant  $H_0$  dans un sens que nous devons préciser ultérieurement.

Nous supposons que la perturbation  $W(t)$  est nulle avant un certain instant que nous choisissons comme origine des temps. Cette hypothèse permet de choisir un état propre stationnaire  $|\psi_i\rangle$  de  $H_0$  comme état initial à l'instant  $t = 0$ . De façon équivalente, nous pouvons supposer que, juste avant l'instant  $t = 0$ , une mesure de l'énergie est réalisée dont on sélectionne le résultat  $E_i$ . Cette mesure prépare donc en  $t = 0$  un état propre  $|\psi_i\rangle$  de  $H_0$ . Remarquons que l'état ainsi préparé n'est en général pas un état propre de  $H(t)$  pour  $t > 0$ .

A un instant  $t$  ultérieur, une nouvelle mesure des valeurs propres de  $H_0$  sur l'état  $|\psi(t)\rangle$  qui a évolué à partir de  $|\psi_i\rangle$  donnera un résultat  $E_f$  avec une probabilité

$$\mathcal{P}_{if}(t) = |\langle\psi_f|\psi(t)\rangle|^2. \quad (8.9)$$

Une autre forme de cette probabilité de transition est décrite à l'annexe 8C.

## 8.2.2 Système différentiel équivalent à l'équation de Schrödinger

L'évolution au cours du temps du vecteur  $|\psi(t)\rangle$  est régie par l'équation de Schrödinger (3.9),

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = [H_0 + W(t)] |\psi(t)\rangle. \quad (8.10)$$

Pour résoudre cette équation, nous allons développer  $|\psi(t)\rangle$  sur une base. La base naturelle pour ce problème est la base des états propres  $|\psi_n\rangle$  de l'observable  $H_0$ . Posons donc

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k c_k(t) |\psi_k\rangle, \quad (8.11)$$

où les  $c_k(t)$  sont les coefficients de Fourier qui dépendent ici du temps.

Introduisons le développement (8.11) dans l'équation (8.10),

$$i\hbar \sum_k \frac{dc_k}{dt} |\psi_k\rangle = \sum_k c_k H_0 |\psi_k\rangle + \sum_k c_k W(t) |\psi_k\rangle.$$

Projetons cette équation sur  $\langle\psi_n|$  et utilisons (8.8). On obtient le système d'équations différentielles

$$i\hbar \frac{dc_n}{dt} = E_n c_n + \sum_k W_{nk}(t) c_k, \quad (8.12)$$

en utilisant l'orthonormalité des kets  $|\psi_k\rangle$  et en posant

$$W_{nk}(t) = \langle\psi_n|W(t)|\psi_k\rangle. \quad (8.13)$$

Le système (8.12) est exactement équivalent à l'équation de Schrödinger (8.10). Pour pouvoir l'utiliser pour établir des approximations, nous allons faire disparaître le premier terme du membre de droite en changeant d'inconnues avec

$$c_n(t) = b_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}. \quad (8.14)$$

Le système (8.12) devient

$$i\hbar \frac{db_n}{dt} = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} W_{nk}(t) b_k(t), \quad (8.15)$$

où l'on a introduit les *pulsations de Bohr* de l'hamiltonien  $H_0$ ,

$$\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}. \quad (8.16)$$

Le système exact (8.15) se prête bien à une résolution par itération quand  $W$  est petit.

### 8.2.3 Résolution par perturbations

Puisque la perturbation  $W(t)$  est petite, écrivons-la sous la forme

$$W(t) = \lambda V(t), \quad (8.17)$$

où c'est le paramètre réel  $\lambda$  qui est petit et  $V(t)$  est du même ordre de grandeur que  $H_0$ . Nous allons utiliser le paramètre  $\lambda$  pour développer  $b_n(t)$  sous forme de série de puissances de ce paramètre. Écrivons donc

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + \dots \quad (8.18)$$

et introduisons ce développement dans le système (8.15). En tenant compte de (8.17), on obtient pour chaque puissance de  $\lambda$  la succession de systèmes

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{db_n^{(0)}}{dt} &= 0, \\ i\hbar \frac{db_n^{(1)}}{dt} &= \sum_k e^{i\omega_{nk}t} V_{nk} b_k^{(0)}, \\ &\dots \\ i\hbar \frac{db_n^{(s)}}{dt} &= \sum_k e^{i\omega_{nk}t} V_{nk} b_k^{(s-1)}, \quad s \geq 1. \end{aligned}$$

Chacun de ces systèmes d'équations différentielles fait intervenir la solution du système précédent et se réduit donc à une simple intégration. Nous pouvons donc aisément les résoudre dès que les conditions initiales ont été définies.

Au §8.2.1, nous avons choisi  $|\psi_i\rangle$  comme état initial. Les équations (8.11) et (8.14) entraînent donc

$$b_n(0) = \delta_{ni}. \quad (8.19)$$

Cette relation doit être vérifiée pour tout  $\lambda$ . Avec (8.18), nous obtenons

$$\begin{aligned} b_n^{(0)}(0) &= \delta_{ni}, \\ b_n^{(s)}(0) &= 0, \quad s > 0. \end{aligned}$$

Nous pouvons donc résoudre les équations d'ordre 0 qui fournissent

$$b_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}. \quad (8.20)$$

En introduisant ce résultat dans les équations d'ordre 1 et en tenant compte des conditions initiales, on obtient les solutions

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t'). \quad (8.21)$$

Les solutions du système d'ordre 2 sont données par

$$b_n^{(2)}(t) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_k \int_0^t dt' e^{i\omega_{nk}t'} V_{nk}(t') \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega_{ki}t''} V_{ki}(t''). \quad (8.22)$$



En itérant, on obtient aisément la solution pour un ordre  $s$  quelconque

$$\begin{aligned}
b_n^{(s)}(t) &= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^s \sum_{k_1 k_2 \dots k_{s-1}} \int_0^t dt_1 e^{i\omega_{nk_1} t_1} V_{nk_1}(t_1) \\
&\times \int_0^{t_1} dt_2 e^{i\omega_{k_1 k_2} t_2} V_{k_1 k_2}(t_2) \dots \int_0^{t_{s-1}} dt_s e^{i\omega_{k_{s-1} i} t_s} V_{k_{s-1} i}(t_s). \quad (8.23)
\end{aligned}$$

On observe qu'il y a  $s$  intégrales et  $s - 1$  sommes sur des états intermédiaires  $|\psi_k\rangle$ . La complexité du calcul augmente donc fortement à chaque ordre du développement de perturbations.

## 8.2.4 Probabilités de transition

Nous allons à présent utiliser le fait que  $W$  est petit, et donc que  $\lambda$  est petit, pour calculer les probabilités de transition entre un état initial  $i$  et un état final  $f$ , au premier ordre. On peut écrire d'après (8.9), (8.11), (8.14) et (8.18),

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_{if}(t) &= |c_f(t)|^2 = |b_f(t)|^2 \\
&= |b_f^{(0)}(t) + \lambda b_f^{(1)}(t) + O(\lambda^2)|^2.
\end{aligned}$$

Pour  $f \neq i$ , cette expression devient avec (8.17), (8.20) et (8.21),

$$\mathcal{P}_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi} t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2 + O(\lambda^3), \quad (8.24)$$

où  $W_{fi} = \langle \psi_f | W | \psi_i \rangle = \lambda V_{fi}$ . Comme  $b_f^{(0)}$  est nul, cette expression est du second ordre en  $\lambda$  et l'erreur qui provient des termes du type  $b_f^{(1)} b_f^{(2)*}$  est d'ordre 3.

L'expression (8.24) correspond à la transformée de Fourier de l'élément de matrice de la perturbation considérée comme nulle avant l'instant 0 et après l'instant  $t$ . Cette transformée est calculée pour la valeur  $\omega_{fi}$  de la fréquence de Bohr de la transition considérée. L'expression (8.24) n'est valable que dans la mesure où  $\mathcal{P}_{if}$  est suffisamment petit devant 1.

Pour  $f = i$ , on obtient en tenant compte de (8.16),

$$\mathcal{P}_{ii}(t) = \left| 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t W_{ii}(t') dt' + O(\lambda^2) \right|^2.$$

Dans cette expression, l'élément de matrice diagonal  $W_{ii}$  de l'opérateur hermitique  $W$  est réel. On obtient en développant le carré

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_{ii}(t) &= 1 + \frac{1}{\hbar^2} \left( \int_0^t W_{ii}(t') dt' \right)^2 + O(\lambda^2) \\
&= 1 + O(\lambda^2). \quad (8.25)
\end{aligned}$$

Dans la première de ces deux expressions, le terme positif qui s'ajoute à 1 est du même ordre de grandeur que des termes négligés de la forme  $b_f^{(0)} b_f^{(2)*}$ . La probabilité  $\mathcal{P}_{ii}$  n'est donc qu'apparemment supérieure à 1. Lorsque  $\lambda$  est petit, cette probabilité reste proche

de l'unité à des corrections en  $\lambda^2$  près. L'expression (8.25) est donc moins précise que (8.24). Elle peut être remplacée par

$$\mathcal{P}_{ii}(t) = 1 - \sum_{f \neq i} \mathcal{P}_{if}(t). \quad (8.26)$$

Avec l'approximation (8.24),  $\mathcal{P}_{ii}$  donné par (8.26) est affecté d'une erreur d'ordre  $\lambda^3$ .

Une variante des calculs présentés dans ce paragraphe, basée sur l'opérateur d'évolution, est décrite dans l'annexe 8C.

### 8.3 Perturbation constante

La formule (8.24) devient particulièrement simple quand la perturbation  $W$  ne dépend pas du temps. Remarquons cependant que le problème continue à dépendre du temps puisque la perturbation constante apparaît à l'instant 0. L'élément de matrice  $W_{fi}$  peut sortir de l'intégrale sur le temps dans (8.24) et la probabilité devient

$$\mathcal{P}_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} |W_{fi}|^2 \left| \frac{e^{i\omega_{fi}t} - 1}{i\omega_{fi}} \right|^2$$

ou

$$\mathcal{P}_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} |W_{fi}|^2 F(\omega_{fi}, t). \quad (8.27)$$

Dans cette expression, la fonction  $F$  est donnée par

$$F(\omega, t) = \left( \frac{\sin \frac{1}{2}\omega t}{\frac{1}{2}\omega} \right)^2. \quad (8.28)$$

Cette fonction périodique du temps dépend aussi de la pulsation  $\omega$ .

Le comportement de  $F(\omega, t)$  vis-à-vis de la variable  $\omega$ , à un instant  $t$  donné, est représenté sur la figure 8.1. Cette fonction positive et paire atteint son maximum en  $\omega = 0$  où elle vaut d'après (8.28),

$$F(0, t) = t^2. \quad (8.29)$$

Elle s'annule aux multiples de  $2\pi/t$ . Les maxima secondaires sont situés près des multiples impairs de  $\pi/t$ . Les plus grands sont de l'ordre de  $0.05t^2$ . La fonction  $F$  prend donc ses plus grandes valeurs pour

$$|\omega| < \frac{2\pi}{t}. \quad (8.30)$$

Lorsque  $t$  tend vers l'infini, le domaine de valeurs où  $F$  est important tend vers zéro. Dans ce cas, la fonction  $F$  tend vers une distribution proportionnelle à la fonction  $\delta$  de Dirac. Pour déterminer le coefficient de proportionnalité, étendons les limites d'intégration jusqu'à l'infini et calculons

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega, t) d\omega = 2t \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 u}{u^2} du = 2\pi t. \quad (8.31)$$

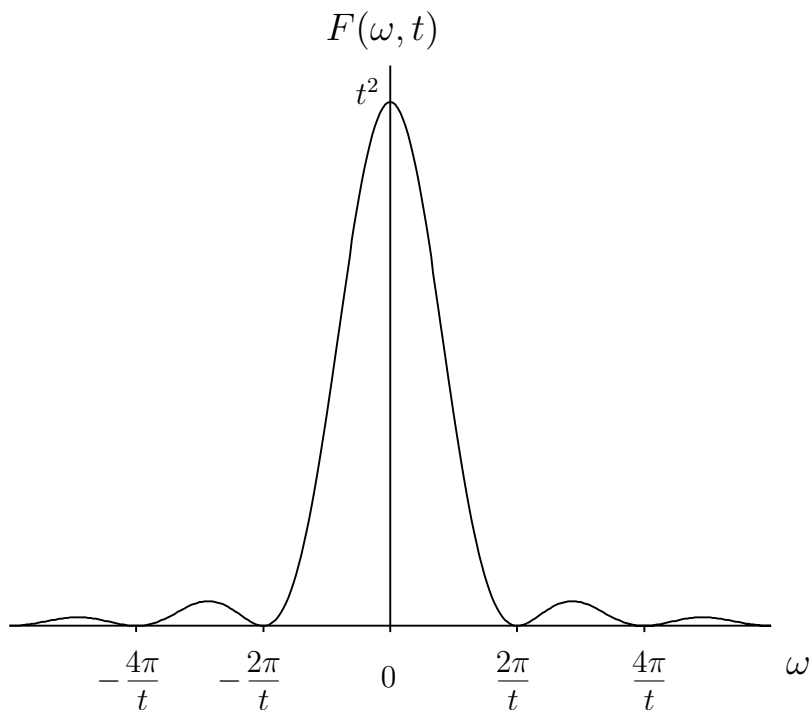


FIGURE 8.1 – Fonction de dispersion  $F(\omega, t)$ .

Comme cette expression doit rester valable lorsque  $t$  tend vers l'infini, on obtient donc la relation

$$\lim_{t \rightarrow \infty} F(\omega, t) = 2\pi t \delta(\omega). \quad (8.32)$$

Avec ces propriétés, nous pouvons revenir à la probabilité de transition.

Considérons une transition vers un état d'énergie  $E_f \neq E_i$ . La probabilité de transition (8.27) oscille alors périodiquement entre 0 et une valeur maximum

$$\mathcal{P}_{if}^{\max} = \frac{4}{\hbar^2 \omega_{fi}^2} |W_{fi}|^2. \quad (8.33)$$

Comme le développement perturbatif n'est valable que si cette probabilité est petite devant 1, on en déduit la condition

$$|W_{fi}| \ll \frac{1}{2} |E_f - E_i| \quad (8.34)$$

qui précise l'hypothèse de petitesse de  $W$  faite au §8.2.1. L'oscillation apparaît lorsque le temps est devenu suffisamment grand devant le temps de Bohr caractéristique de la transition

$$t > \frac{2\pi}{|\omega_{fi}|}. \quad (8.35)$$

Les deux conditions (8.35) et (8.34) doivent être satisfaites simultanément.

Dans le cas d'un état d'énergie  $E_f$  très proche de  $E_i$ , il peut arriver qu'après un temps de mesure réalisable lors d'une expérience, on ait toujours

$$t \ll \frac{2\pi}{|\omega_{fi}|}. \quad (8.36)$$

Dans ce cas, la fonction  $F$  peut être approchée par sa valeur maximum donnée par (8.29) et la probabilité augmente quadratiquement avec le temps,

$$\mathcal{P}_{if} = \frac{1}{\hbar^2} |W_{fi}|^2 t^2. \quad (8.37)$$

Cette probabilité doit rester petite, ce qui implique

$$t \ll \frac{\hbar}{|W_{fi}|}. \quad (8.38)$$

Cette condition est automatiquement réalisée si (8.34) et (8.36) sont satisfaites simultanément. Cependant, comme  $E_f \approx E_i$ , la condition (8.34) est beaucoup plus sévère que (8.36). Elle est aussi beaucoup plus difficile à satisfaire que dans la discussion du cas  $E_f \neq E_i$ .

Nous voyons que les transitions qui conservent approximativement l'énergie sont favorisées par rapport aux autres. Cette notion de conservation approximative dépend du temps  $t$  où est effectuée la mesure. Des énergies sont proches quand leur différence est petite devant  $2\pi\hbar/t$ . Nous trouvons ici une forme semblable à une relation d'incertitude. Lorsque les énergies sont différentes, la probabilité de transition vers l'état final oscille en fonction du temps avec une période qui est très petite devant le temps de mesure. Cette oscillation n'est donc pas nécessairement facile à observer.

## 8.4 “Règle d’or”

### 8.4.1 Transitions vers des états du spectre continu

Nous allons à présent considérer le cas très important où les transitions ne se font pas vers des états discrets mais vers un ensemble continu d'états finals. Ce cas est très fréquent quand l'état final décrit une dissociation du système (radioactivité  $\alpha$ , fission) ou l'émission de nouvelles particules (émission d'un photon lors d'une transition électromagnétique ou d'un électron et d'un antineutrino lors d'une transition  $\beta^-$ ). Le fait que plusieurs particules existent dans l'état final implique que l'énergie de cet état peut prendre un ensemble continu de valeurs correspondant aux différentes façons dont les particules peuvent être émises. L'état final dont il est question ici est donc l'état de l'ensemble du système, y compris la particule ou les particules qui peuvent apparaître lors de la transition.

Le raisonnement fait au §8.2 peut facilement être étendu au cas de transitions d'un état discret  $|i\rangle$  vers des états  $|\alpha\rangle$  dépendant d'un indice continu  $\alpha$ . Nous avons vu au §2.3.4 que ces états ne sont pas de carré sommable. Nous devons donc préciser leur normalisation qui est définie d'après (2.60) par

$$\langle\alpha|\alpha'\rangle = \delta(\alpha - \alpha'). \quad (8.39)$$

D'après (3.6), la probabilité (8.9) est remplacée par

$$\mathcal{P}(i \rightarrow D_f, t) = \int_{D_f} |\langle\alpha|\psi(t)\rangle|^2 d\alpha, \quad (8.40)$$

où  $D_f$  est un domaine de valeurs de  $\alpha$ . Dans le cas d'une perturbation constante, la formule (8.27) devient

$$|\langle \alpha | \psi(t) \rangle|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |\langle \alpha | W | i \rangle|^2 F(\omega, t) \quad (8.41)$$

où

$$\omega = \frac{1}{\hbar}(E - E_i), \quad (8.42)$$

en notant par  $E$  l'énergie de l'état  $|\alpha\rangle$ .

### 8.4.2 Densité d'états

Pour calculer la probabilité, il faut introduire (8.41) dans (8.40). Ce calcul nécessite une relation entre le nombre quantique  $\alpha$  et l'énergie  $E$ . Nous allons supposer que  $\alpha$  est une fonction connue de l'énergie et que cette fonction est monotone et dérivable. En fait, en pratique,  $\alpha$  représente en général plusieurs nombres quantiques  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N$  et un seul d'entre eux dépend de l'énergie. Les autres correspondent aux valeurs propres d'autres opérateurs qui commutent avec l'hamiltonien. Ils permettent de distinguer des niveaux d'énergie dégénérés. Pour simplifier les notations, nous supposons que les niveaux d'énergies ne sont pas dégénérés. On peut alors écrire

$$d\alpha = \rho(E)dE, \quad (8.43)$$

en posant

$$\rho(E) = \frac{d\alpha}{dE}. \quad (8.44)$$

La fonction  $\rho$  est appelée la *densité d'états finals*. Elle représente la variation du nombre quantique  $\alpha$  sur un intervalle d'énergies  $dE$  au voisinage de l'énergie  $E$ . Elle dépend du nombre quantique choisi pour caractériser les états finals. Si ce nombre est l'énergie  $E$  elle-même, la densité  $\rho$  vaut 1.

### 8.4.3 Probabilité de transition par unité de temps

En combinant les formules (8.40) à (8.43), nous obtenons

$$\mathcal{P}(i \rightarrow D_f, t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_{\mathcal{D}_f} |\langle \alpha | W | i \rangle|^2 F\left(\frac{1}{\hbar}(E - E_i), t\right) \rho(E)dE, \quad (8.45)$$

où  $\mathcal{D}_f$  est le domaine de valeurs de  $E$  correspondant au domaine  $D_f$  de valeurs de  $\alpha$ . Lorsque  $t$  est suffisamment grand, nous pouvons utiliser l'approximation (8.32)

$$F\left(\frac{1}{\hbar}(E - E_i), t\right) \approx 2\pi t \delta\left(\frac{E - E_i}{\hbar}\right) = 2\pi\hbar t \delta(E - E_i). \quad (8.46)$$

Appelons  $\alpha_i$  la valeur de  $\alpha$  qui correspond à l'énergie  $E_i$ . Nous pouvons distinguer deux cas. Lorsque  $\alpha_i \notin D_f$ ,  $E_i$  n'est pas dans l'intervalle de valeurs  $\mathcal{D}_f$  de  $E$  sur lequel porte l'intégrale (8.45) et on obtient

$$\mathcal{P}(i \rightarrow D_f, t) = 0 \quad (\alpha_i \notin D_f). \quad (8.47)$$

Si  $\alpha_i \in D_f$ , l'intégrale se calcule très simplement avec (8.46),

$$\mathcal{P}(i \rightarrow D_f, t) = \frac{2\pi t}{\hbar} |\langle \alpha_i | W | i \rangle|^2 \rho(E_i) \quad (\alpha_i \in D_f). \quad (8.48)$$

La formule (8.48) montre que la probabilité de transition croît linéairement avec le temps. Sa dérivée est appelée *probabilité de transition par unité de temps*,

$$w_{if} = \frac{d\mathcal{P}(i \rightarrow D_f, t)}{dt}. \quad (8.49)$$

Dans le paragraphe suivant, nous insistons sur le rôle fondamental de  $w_{if}$  lors de l'étude de nombreux processus physiques.

La formule (8.48) montre que l'énergie est conservée lors de la transition. Comme la formule (8.46) est une approximation, cette conservation n'est pas exacte mais elle est d'autant plus précise que le temps  $t$  précédant la mesure est grand. D'après (8.30) et (8.42), on a

$$|E - E_i| < \frac{2\pi\hbar}{t}. \quad (8.50)$$

La probabilité (8.48) correspond à un domaine  $\mathcal{D}_f$  incluant cet intervalle d'énergies.

#### 8.4.4 Règle d'or

Avec (8.49), on peut récrire (8.48) sous la forme

$$\mathcal{P}(i \rightarrow D_f, t) = w_{if} t. \quad (8.51)$$

Comme cette probabilité doit rester beaucoup plus petite que 1, la formule (8.48) ou (8.51) n'est valable que pour

$$t \ll \frac{1}{w_{if}}. \quad (8.52)$$

Elle a donc une validité assez limitée. Cependant, ce n'est pas le cas de la formule qui donne  $w_{if}$ .

La probabilité de transition par unité de temps est donnée par

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \alpha_i | W | i \rangle|^2 \rho(E_i). \quad (8.53)$$

Cette importante formule a été appelée "la règle d'or" par Fermi ("Fermi's golden rule"). Son domaine de validité est beaucoup plus important que ne le laisse prévoir la façon dont nous l'avons établie. On peut montrer qu'elle est valable pour des durées plusieurs fois plus longues que le membre de droite de (8.52) (voir l'annexe 8D).

Généralisons cette règle au cas où les états finals dépendent de  $N$  indices continus représentés par la notation vectorielle  $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_1, \dots, \alpha_N)$ ,

$$dw_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \boldsymbol{\alpha}_i | W | i \rangle|^2 d\rho(E_i), \quad (8.54)$$

où  $\boldsymbol{\alpha}_i$  représente la valeur de  $\boldsymbol{\alpha}$  pour  $E = E_i$ . La densité d'états est une différentielle définie par

$$d\rho(E) = \frac{d\boldsymbol{\alpha}}{dE}. \quad (8.55)$$

Un exemple de l'emploi de ces formules est donné au §8.5.

## 8.4.5 Interprétation

Intéressons-nous à la probabilité  $\mathcal{P}_{ii}$  pour que le système ne quitte pas l'état initial  $|i\rangle$ . D'après (8.51), on a

$$\mathcal{P}_{ii}(t) = 1 - t \sum_f w_{if}, \quad (8.56)$$

où la somme porte sur les différents états  $\alpha_i$  qui ont la même énergie  $E_i$  que l'état  $|i\rangle$ . La formule (8.56) n'est valable que si la condition (8.52) est vérifiée. En fait, cette formule est une approximation pour des temps courts de l'expression plus précise

$$\mathcal{P}_{ii}(t) = e^{-t \sum_f w_{if}} \quad (8.57)$$

que l'on peut démontrer par un raisonnement plus compliqué. L'expression (8.57) montre que l'état  $|i\rangle$  se dépeuple de façon exponentielle et irréversible. Le temps caractéristique de cette décroissance est donné par

$$\tau = \frac{1}{\sum_f w_{if}} \quad (8.58)$$

et est appelé *durée de vie moyenne* de l'état. Ce temps ne doit pas être confondu avec la *demi-vie*  $t_{1/2}$  pour laquelle la moitié des états se sont désexcités et qui est reliée à la vie moyenne par

$$t_{1/2} = \tau \ln 2. \quad (8.59)$$

Comme la population de l'état  $|i\rangle$  décroît exponentiellement, la durée d'une mesure n'est que quelques fois supérieure à  $\tau$ . D'après (8.50), les énergies initiale et finale ne devraient pas différer de beaucoup plus que  $\hbar/\tau$ . On appelle *largeur naturelle* de l'état  $|i\rangle$  la grandeur

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = \hbar \sum_f w_{if}. \quad (8.60)$$

La largeur correspond à l'incertitude sur l'énergie de l'état  $|i\rangle$ . Cette incertitude provient de ce que l'état n'a qu'une durée de vie limitée. La relation d'incertitude temps-énergie réapparaît ici dans un nouveau contexte. Elle exprime que, plus la durée de vie d'un état est courte, plus le résultat d'une mesure de son énergie est incertain. Cette propriété importante s'applique aussi bien aux états excités des atomes et des noyaux qu'aux particules élémentaires. Seuls les états stables, pour lesquels il n'existe pas d'états finals accessibles de même énergie, ont une largeur nulle.

## 8.5 Transitions électromagnétiques

### 8.5.1 Hamiltonien d'interaction et densité de niveaux

Appliquons la règle d'or (8.54) au calcul des probabilités de transition par unité de temps dues au champ électromagnétique des atomes. Nous allons ainsi établir les formules discutées au chapitre 12 de PQS pour l'atome d'hydrogène.

Ecrivons (8.54) sous la forme

$$dw_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_{\text{int}} | i \rangle|^2 d\rho(E). \quad (8.61)$$

La perturbation  $W$  est ici le terme d'interaction entre l'atome et son propre champ électromagnétique. Nous utilisons une notation différentielle car d'autres paramètres que l'énergie vont jouer un rôle dans la suite.

Nous avons vu au §3.4.1 que l'interaction entre une particule de charge  $q$  et un champ magnétique  $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$  *extérieure* s'écrit

$$H_{\text{int}} = -\frac{q}{2m} [\mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})] + \frac{q^2}{2m} \mathbf{A}(\mathbf{r})^2. \quad (8.62)$$

Nous allons également utiliser cette expression pour l'interaction du système avec son champ électromagnétique *propre*. Négligeons le petit terme en  $\mathbf{A}^2$  et supposons que le potentiel vecteur  $\mathbf{A}$  vérifie la condition

$$\text{div } \mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0, \quad (8.63)$$

ce qui permet d'écrire

$$H_{\text{int}} = -\frac{q}{m} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p}. \quad (8.64)$$

En effet, lorsque la condition (8.63) est vérifiée, les opérateurs  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$  et  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$  sont égaux.

Le potentiel vecteur correspondant à l'émission d'un photon de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_\gamma$  et de polarisation  $\boldsymbol{\epsilon}$  est donné par

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} \left( \frac{\hbar}{2\epsilon_0 k_\gamma c} \right)^{1/2} \boldsymbol{\epsilon} e^{i\mathbf{k}_\gamma \cdot \mathbf{r}}. \quad (8.65)$$

On peut montrer que c'est une solution des équations de Maxwell (voir le cours de Physique Nucléaire). La condition (8.63) conduit à la *condition de transversalité*

$$\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{k}_\gamma = 0, \quad (8.66)$$

qui correspond au fait que le champ électromagnétique ne possède pas de composante longitudinale.

La conservation de l'énergie dans la règle d'or (8.61) impose le nombre d'onde

$$k_\gamma = \frac{E_\gamma}{\hbar c} \approx \frac{E_i - E_f}{\hbar c} \quad (8.67)$$

(voir le chapitre 12 de PQS). A partir de cette relation, nous pouvons calculer la densité de niveaux (8.55) avec  $\boldsymbol{\alpha} = \mathbf{k}_\gamma$ ,

$$d\rho = \frac{d\mathbf{k}_\gamma}{dE_\gamma} = k_\gamma^2 \frac{dk_\gamma}{dE_\gamma} d\Omega_\gamma = \frac{k_\gamma^2}{\hbar c} d\Omega_\gamma. \quad (8.68)$$

La probabilité de transition par unité de temps et par unité d'angle solide d'émission du photon s'écrit donc

$$\frac{dw_{i \rightarrow f}}{d\Omega_\gamma} = \frac{\alpha}{2\pi} \frac{k_\gamma}{m^2 c} |\langle f | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}_\gamma \cdot \mathbf{r}} | i \rangle|^2. \quad (8.69)$$

Nous avons fait apparaître la constante de structure fine  $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$  en regroupant différents facteurs. L'expression (8.69) comporte un élément de matrice qui peut être calculé à partir des fonctions d'onde correspondant aux états initial  $|i\rangle$  et final  $|f\rangle$  du système.



## 8.5.2 Approximation des grandes longueurs d'onde

Jusqu'à présent, nous n'avons pas utilisé de propriétés particulières à un atome d'hydrogène. Nous allons utiliser les ordres de grandeur typiques de cet atome pour simplifier le calcul de l'expression (8.69) avec une approximation. Dans cet atome,  $r$  est de l'ordre de grandeur du rayon de Bohr  $a_0$  et  $E_\gamma$  de l'ordre de grandeur du Rydberg. Le facteur apparaissant dans l'exponentielle a donc un ordre de grandeur de

$$k_\gamma r \sim \frac{a_0 \text{Ryd}}{\hbar c} = \frac{1}{2} \alpha \ll 1. \quad (8.70)$$

Par conséquent, nous allons faire l'approximation des *grandes longueurs d'onde*

$$e^{i\mathbf{k}_\gamma \cdot \mathbf{r}} \approx 1. \quad (8.71)$$

En calculant le commutateur de  $H$  et de  $\mathbf{r}$  [éq. (3B.8)], on obtient l'égalité

$$\mathbf{p} = i \frac{m}{\hbar} [H, \mathbf{r}]. \quad (8.72)$$

Avec l'approximation (8.71), nous pouvons donc écrire

$$\langle f | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | i \rangle = imk_\gamma c \langle f | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle \quad (8.73)$$

en développant le commutateur, en faisant agir l'hamiltonien à gauche et à droite sur ses états propres, et en utilisant (8.67). Nous obtenons donc l'expression

$$\frac{dw_{i \rightarrow f}}{d\Omega_\gamma} = \frac{\alpha}{2\pi} k_\gamma^3 c |\langle f | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle|^2. \quad (8.74)$$

L'expression (8.74) donne la probabilité d'émission d'un photon par unité de temps dans la direction  $\Omega_\gamma$  avec une polarisation rectiligne transversale  $\boldsymbol{\epsilon}$ . En fait, pour beaucoup d'applications, il n'est pas important de connaître la distribution des directions d'émission du photon, ni leur polarisation. Nous allons donc intégrer (8.74) sur toutes les directions  $\Omega_\gamma$  et sommer sur deux polarisations orthogonales possibles. Seul  $\boldsymbol{\epsilon}$  dépend des angles. Pour simplifier le calcul, nous choisissons les vecteurs de polarisation qui sont orthogonaux à  $\mathbf{k}_\gamma/k_\gamma = (\theta_\gamma, \varphi_\gamma)$  de la façon suivante. Le premier est choisi dans le plan contenant  $\mathbf{k}_\gamma$  et l'axe  $z$  :  $\boldsymbol{\epsilon}_1 = (\frac{1}{2}\pi + \theta_\gamma, \varphi_\gamma)$ . Le second est orthogonal à ce plan et donc dans le plan  $xy$  :  $\boldsymbol{\epsilon}_2 = (\frac{1}{2}\pi, \frac{1}{2}\pi + \varphi_\gamma)$ . Ces vecteurs sont tels que

$$\mathbf{k}_\gamma = k_\gamma \boldsymbol{\epsilon}_1 \times \boldsymbol{\epsilon}_2. \quad (8.75)$$

Le nombre d'intégrales angulaires sur  $\Omega_\gamma$  est assez important mais il se réduit fortement par symétrie. En effet, le résultat final doit être invariant par rotation. Il doit donc être proportionnel à  $|\langle f | \mathbf{r} | i \rangle|^2 = |\langle f | x | i \rangle|^2 + |\langle f | y | i \rangle|^2 + |\langle f | z | i \rangle|^2$ . Le coefficient de  $|\langle f | z | i \rangle|^2$  ne dépend que de  $\boldsymbol{\epsilon}_1$  et est donné par

$$\int d\Omega_\gamma \cos^2(\frac{1}{2}\pi + \theta_\gamma) = 2\pi \int_0^\pi \sin^3 \theta_\gamma d\theta_\gamma = \frac{8\pi}{3}. \quad (8.76)$$

La probabilité d'émission d'un photon par unité de temps devient

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{4\alpha}{3} k_\gamma^3 c |\langle f | \mathbf{r} | i \rangle|^2. \quad (8.77)$$

### 8.5.3 Probabilités de transition par unité de temps dans le spectre de l'hydrogène

Calculons les probabilités par unité de temps de passage d'un état du spectre de l'hydrogène à un autre. Considérons un état initial de l'hydrogène dont la fonction d'onde est  $\psi_{n_i l_i m_i}(\mathbf{r})$  [éq. (1.56)]. Nous nous intéressons à une transition éventuelle vers un état final décrit par  $\psi_{n_f l_f m_f}(\mathbf{r})$ .

La grandeur qui caractérise la transition est une probabilité de transition par unité de temps [éq. (8.77)]. Pour analyser plus en détail cette formule, exprimons  $|\langle f|\mathbf{r}|i\rangle|^2$  sous la forme

$$|\langle f|\mathbf{r}|i\rangle|^2 = |\langle f|x|i\rangle|^2 + |\langle f|y|i\rangle|^2 + |\langle f|z|i\rangle|^2 = \frac{4\pi}{3} \sum_{\mu=-1}^1 |\langle f|rY_1^\mu|i\rangle|^2 \quad (8.78)$$

un utilisant les formes explicites des  $Y_1^\mu$  [éq. (1.25)]. Regroupons les différents facteurs qui dépendent de l'angle azimutal  $\varphi$  du mouvement relatif dans l'atome. En utilisant le facteur dépendant de  $\varphi$  de (1.25) et en tenant compte de la conjugaison complexe de  $\psi_{n_f l_f m_f}^*$ , on obtient l'intégrale

$$\int_0^{2\pi} e^{-im_f\varphi} e^{i\mu\varphi} e^{im_i\varphi} d\varphi = 2\pi\delta_{m_f, m_i+\mu}. \quad (8.79)$$

Dans la somme (8.78), un seul terme peut contribuer à  $w_{i\rightarrow f}$ ,

$$\mu = m_f - m_i, \quad (8.80)$$

si  $|m_f - m_i| \leq 1$ . Avec cette restriction, la probabilité de transition par unité de temps entre un niveau initial de nombre quantique orbital  $l_i$  et un niveau final de nombre quantique orbital  $l_f$  est donnée par

$$w_{n_i l_i \rightarrow n_f l_f} = \frac{16\pi}{9} \alpha k_\gamma^3 c \frac{1}{2l_i + 1} \sum_{m_i=-l_i}^{l_i} \sum_{m_f=-l_f}^{l_f} |\langle \psi_{n_f l_f m_f} | r Y_1^{m_f - m_i} | \psi_{n_i l_i m_i} \rangle|^2. \quad (8.81)$$

La formule (8.81) correspond à une situation expérimentale où l'on a sommé les émissions de photon dans toutes les directions quelle que soit la polarisation de ces photons. On a également tenu compte de toutes les transitions  $m_i \rightarrow m_f$  possibles qui conduisent aux mêmes émissions de photons. L'expression (8.81) comporte une moyenne sur les  $2l_i + 1$  valeurs initiales équiprobables  $m_i$  et une somme sur toutes les valeurs finales possibles  $m_f$ .

### 8.5.4 Transitions dipolaires électriques

L'intégrale dans l'expression (8.81) s'écrit explicitement

$$\langle \psi_{n_f l_f m_f} | r Y_1^{m_f - m_i} | \psi_{n_i l_i m_i} \rangle = \int d\Omega Y_{l_f}^{m_f*} Y_1^{m_f - m_i} Y_{l_i}^{m_i} \int_0^\infty dr R_{n_f l_f}(r) r^3 R_{n_i l_i}(r). \quad (8.82)$$

Posons

$$Q_{l_i l_f} = \frac{4\pi}{3(2l_i + 1)} \sum_{m_i} \sum_{m_f} \left| \int d\Omega Y_{l_f}^{m_f*} Y_1^{m_f - m_i} Y_{l_i}^{m_i} \right|^2. \quad (8.83)$$

L'intégrand dans (8.83) est soit pair si  $l_i + l_f + 1$  est pair, soit impair si  $l_i + l_f + 1$  est impair d'après la propriété de parité (1.75) des harmoniques sphériques. L'intégrale est donc nulle si  $l_i + l_f$  est pair. Par ailleurs, on peut démontrer que cette intégrale est nulle si  $|l_i - l_f| > 1$  en utilisant les propriétés de récurrence et d'orthogonalité des fonctions de Legendre associées.

Ces règles peuvent être résumées par

$$l_f = |l_i \pm 1|. \quad (8.84)$$

Les transitions qui respectent (8.84) sont appelées des *transitions dipolaires électriques*. D'autres types de transition sont possibles quand on ne fait pas l'approximation des grandes longueurs d'onde (8.71) (voir le cours de Physique Nucléaire).

Quand (8.84) est vérifié, en utilisant (8.79) puis en effectuant l'intégrale sur  $\theta$  et les sommes sur  $m_i$  et  $m_f$ , on obtient pour (8.83) la valeur simple

$$Q_{l_i l_f} = \frac{\max(l_i, l_f)}{2l_i + 1}. \quad (8.85)$$

Ce résultat peut être obtenu avec des techniques plus avancées que celles étudiées ici (voir MQ2). Il peut aussi être vérifié facilement sur les cas particuliers  $l_i = 0$  ou  $l_f = 0$ .

La probabilité de transition par unité de temps devient

$$w_{n_i l_i \rightarrow n_f l_f} = \frac{4}{3} \alpha k_\gamma^3 c Q_{l_i l_f} \left( \int_0^\infty R_{n_f l_f}(r) R_{n_i l_i}(r) r^3 dr \right)^2. \quad (8.86)$$

Avec (8.86) et (8.85), la détermination de la probabilité de transition par unité de temps se réduit au calcul d'une intégrale radiale.

Remarquons que, bien que nous ayons pris le cas de l'atome d'hydrogène comme exemple, la formule (8.86) est valable pour une particule chargée évoluant dans un potentiel central  $V(r)$  quelconque, pourvu que l'approximation des grandes longueurs d'onde soit valable.

## Annexe 8A: Approximation soudaine

Il peut arriver que l'hamiltonien varie très rapidement avec le temps. Nous allons schématiser cette situation en supposant que l'hamiltonien varie instantanément à l'instant 0. Nous supposons que l'hamiltonien est en dehors de cela indépendant du temps. Posons

$$H(t) = \begin{cases} H_0 & (t < 0), \\ H_1 & (t > 0). \end{cases} \quad (8A.1)$$

Nous supposons en plus que les hamiltoniens  $H_0$  et  $H_1$  sont "connus", c'est-à-dire que leurs valeurs propres et leurs fonctions propres sont disponibles,

$$H_0|\chi_k^{(0)}\rangle = E_k^{(0)}|\chi_k^{(0)}\rangle \quad (8A.2)$$

et

$$H_1|\varphi_l^{(1)}\rangle = E_l^{(1)}|\varphi_l^{(1)}\rangle. \quad (8A.3)$$

Comme  $H_0$  et  $H_1$  ne dépendent pas du temps, cette hypothèse peut souvent être réalisée, ne fut-ce que de façon approchée.

La présence d'une discontinuité de l'hamiltonien dans l'équation de Schrödinger va entraîner une discontinuité de la *dérivée* de  $|\psi(t)\rangle$  par rapport au temps. Par contre, le ket  $|\psi(t)\rangle$  sera lui une fonction continue de  $t$ . Cette propriété va nous permettre de résoudre simplement le problème.

Pour exprimer le ket  $|\psi(t)\rangle$ , nous allons utiliser des bases différentes selon que  $t$  est positif ou négatif. Dans chaque cas, nous pouvons facilement écrire la solution générale de l'équation de Schrödinger (8.1) sous la forme (8.5),

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k a_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t} |\chi_k^{(0)}\rangle \quad (t < 0) \quad (8A.4)$$

et

$$|\psi(t)\rangle = \sum_l b_l e^{-\frac{i}{\hbar} E_l^{(1)} t} |\varphi_l^{(1)}\rangle \quad (t > 0), \quad (8A.5)$$

où les constantes  $a_k$  et  $b_l$  sont encore arbitraires. La continuité de  $|\psi(t)\rangle$  à l'instant 0 conduit à

$$\sum_k a_k |\chi_k^{(0)}\rangle = \sum_l b_l |\varphi_l^{(1)}\rangle. \quad (8A.6)$$

Les coefficients  $a_k$  sont imposés par les conditions initiales à un instant  $t_0 < 0$ ,

$$a_k = e^{\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t_0} \langle \chi_k^{(0)} | \psi(t_0) \rangle, \quad (8A.7)$$

tandis que les coefficients  $b_l$  sont donnés par (8A.6) sous la forme

$$b_l = \sum_k a_k \langle \varphi_l^{(1)} | \chi_k^{(0)} \rangle. \quad (8A.8)$$

La solution exacte du problème est donc donnée à tout instant par (8A.4) et (8A.7) ou par (8A.5) et (8A.8).

Dans le cas particulier où l'état initial est un état propre  $|\chi_i^{(0)}\rangle$  de  $H_0$ , on peut toujours choisir la phase de cet état de façon à avoir

$$a_k = \delta_{ki}. \quad (8A.9)$$

La probabilité pour que l'état final  $|\varphi_f^{(1)}\rangle$  soit observé lors d'une mesure de  $H_1$  à un instant  $t > 0$  est alors

$$\mathcal{P}_{if} = |b_f|^2 \quad (8A.10)$$

ou

$$\mathcal{P}_{if} = |\langle \varphi_f^{(1)} | \chi_i^{(0)} \rangle|^2. \quad (8A.11)$$

Elle ne dépend pas du temps et se réduit au calcul d'un simple produit scalaire entre des états connus.

En pratique, un hamiltonien ne change jamais instantanément mais il arrive qu'il varie très rapidement devant les temps caractéristiques du système. C'est par exemple le cas lors d'une désintégration  $\beta^-$  du noyau d'un atome. Lors de cette désintégration, la charge du noyau augmente d'une unité et un électron et un antineutrino sont expulsés à des énergies relativistes. Ce phénomène se passe souvent en un temps court devant les temps caractéristiques des transitions que peuvent subir les électrons du cortège électronique de l'atome. Tout se passe comme si l'hamiltonien qui décrit le mouvement de ces électrons changeait brutalement à cause d'une modification de la charge du noyau. Dans ce cas, l'approximation soudaine et la formule (8A.11) s'appliquent.

## Annexe 8B: Approximation adiabatique

### 8B.1 Principe

Nous supposons que l'hamiltonien varie *très lentement* avec le temps. Bien entendu, cette notion de lenteur doit être précisée lors du développement de la méthode. Nous supposons aussi que, pour toute valeur du paramètre  $t$ , nous connaissons les états propres et les valeurs propres de l'hamiltonien  $H(t)$ ,

$$H(t)|\psi_k(t)\rangle = E_k(t)|\psi_k(t)\rangle. \quad (8B.1)$$

Nous ne faisons ici aucune hypothèse particulière sur la forme de  $H(t)$  mais l'hypothèse (8B.1) est quand même assez forte et peut rarement être réalisée exactement. L'équation (8B.1) ne doit pas être confondue avec l'équation de Schrödinger qui pour un problème dépendant du temps est donnée par (8.1). Nous allons résoudre l'équation (8.1) en décomposant la solution sur la base des états propres  $|\psi_k(t)\rangle$  de  $H(t)$ .

### 8B.2 Système différentiel

Posons

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k b_k(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_k(t') dt'} |\psi_k(t)\rangle. \quad (8B.2)$$

Cette expression est proche du développement (8.11) où le changement d'inconnues (8.14) a été effectué. Les facteurs de phase dans (8B.2) permettent, comme le changement d'inconnues (8.14), d'éliminer certains termes dans le système d'équations différentielles que nous allons établir. L'introduction de (8B.2) dans (8.1) donne

$$i\hbar \sum_k \left( \frac{db_k}{dt} |\psi_k\rangle + b_k \frac{d|\psi_k\rangle}{dt} \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_k(t') dt'} = 0$$

en utilisant (8B.1). En projetant sur le bra  $\langle\psi_n|$ , on obtient

$$\frac{db_n}{dt} = - \sum_k b_k \langle\psi_n| \frac{d}{dt} |\psi_k\rangle e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \omega_{nk}(t') dt'} \quad (8B.3)$$

en posant

$$\omega_{nk}(t) = \frac{1}{\hbar} [E_n(t) - E_k(t)]. \quad (8B.4)$$

Le système (8B.3) est exact. Nous allons le transformer pour pouvoir le résoudre de façon approchée.

D'abord, nous supposons que

$$\langle\psi_n| \frac{d}{dt} |\psi_n\rangle = 0. \quad (8B.5)$$

Cette propriété peut toujours être imposée par un choix de phase approprié pour l'état  $|\psi_n(t)\rangle$ . En effet, supposons qu'un ket propre normé  $|\varphi_n(t)\rangle$  de  $H(t)$  ne possède pas la propriété (8B.5) et posons

$$|\psi_n(t)\rangle = e^{i\alpha_n(t)} |\varphi_n(t)\rangle,$$

où  $\alpha_n$  est réel. Imposons (8B.5),

$$i \frac{d\alpha_n}{dt} + \langle \varphi_n | \frac{d}{dt} | \varphi_n \rangle = 0,$$

puisque  $|\varphi_n\rangle$  est normé. Cette relation peut être intégrée par rapport à  $t$  et fournit bien une fonction réelle  $\alpha_n(t)$  puisque la dérivation de  $\langle \varphi_n | \varphi_n \rangle = 1$  entraîne

$$\left\langle \frac{d\varphi_n}{dt} | \varphi_n \right\rangle + \langle \varphi_n | \frac{d\varphi_n}{dt} \rangle = 0,$$

ce qui implique que  $\langle \varphi_n | d/dt | \varphi_n \rangle$  est imaginaire pur.

Ensuite, nous transformons pour  $k \neq n$  les éléments de matrice  $\langle \psi_n | d/dt | \psi_k \rangle$ . Dans ce but, dérivons (8B.1) par rapport au temps

$$\frac{dH}{dt} |\psi_k\rangle + H \frac{d|\psi_k\rangle}{dt} = \frac{dE_k}{dt} |\psi_k\rangle + E_k \frac{d|\psi_k\rangle}{dt}.$$

Projetons cette expression sur le bra  $\langle \psi_n(t) |$ ; il vient pour  $k \neq n$ ,

$$\langle \psi_n | \frac{dH}{dt} | \psi_k \rangle = (E_k - E_n) \langle \psi_n | \frac{d}{dt} | \psi_k \rangle \quad (8B.6)$$

en utilisant (8B.1) et l'orthogonalité de  $|\psi_k\rangle$  et  $|\psi_n\rangle$  à un instant  $t$  donné. Remarquons en passant (bien que nous n'en ayons pas besoin ici) que pour  $k = n$ , la projection sur  $\langle \psi_k |$  conduit au théorème de Hellmann et Feynman,

$$\langle \psi_k | \frac{dH}{dt} | \psi_k \rangle = \frac{dE_k}{dt}. \quad (8B.7)$$

Ce théorème permet parfois de calculer simplement des éléments de matrice diagonaux à partir de dérivées des valeurs propres.

En utilisant (8B.5) et (8B.6), le système exact (8B.3) devient

$$\frac{db_n}{dt} = \sum_{k \neq n} b_k \frac{\langle \psi_n | \frac{dH}{dt} | \psi_k \rangle}{E_n - E_k} e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \omega_{nk}(t') dt'}. \quad (8B.8)$$

Si  $H$  varie lentement au cours du temps, sa dérivée  $dH/dt$  est petite et le système se prête à une résolution approchée. Précisons d'abord la condition de lenteur,

$$\left| \frac{\langle \psi_n | \frac{dH}{dt} | \psi_k \rangle}{E_n - E_k} \right| \ll \left| \frac{E_n - E_k}{\hbar} \right|,$$

où  $dH/dt$ ,  $|\psi_n\rangle$ ,  $|\psi_k\rangle$ ,  $E_n$  et  $E_k$  dépendent tous du temps. Pour un  $n$  donné, cette condition exprime que, pour tout  $k$ , le rapport dans le membre de gauche, qui a les dimensions de l'inverse d'un temps, est petit devant une pulsation caractéristique des niveaux  $E_n$  et  $E_k$ . En d'autres termes, le temps nécessaire pour que  $H$  varie de façon significative est grand devant les temps caractéristiques du système. La condition peut s'écrire

$$\left| \langle \psi_n | \frac{dH}{dt} | \psi_k \rangle \right| \ll \frac{1}{\hbar} (E_n - E_k)^2. \quad (8B.9)$$

Elle exprime de façon précise la "petitesse" de  $dH/dt$ .

### 8B.3 Théorème adiabatique

Lorsque la condition (8B.9) est satisfaite, le membre de droite de (8B.8) peut être considéré comme petit. S'il est assez petit pour que être négligé complètement, il reste

$$\frac{db_n}{dt} = 0,$$

ce qui implique

$$b_n(t) = b_n(t_0). \quad (8B.10)$$

Le système reste donc dans l'état où il a été préparé. Cette propriété s'énonce :

*Théorème adiabatique : Il est possible de faire varier l'hamiltonien suffisamment lentement pour qu'un état préparé ne soit modifié que de façon négligeable.*

Ce théorème est particulièrement utile pour la préparation d'états. Un état  $|\psi(t_0)\rangle$  peut être préparé par une mesure sur l'hamiltonien  $H(t_0)$  à l'instant  $t_0$ . C'est alors un état propre de  $H(t_0)$ . Puis, il est possible de faire varier  $H(t)$  sans que  $|\psi(t_0)\rangle$  évolue de façon significative. A l'instant  $t$ , on prépare ainsi un état  $|\psi(t)\rangle$  qui n'est plus état propre de  $H(t)$ .

### 8B.4 Approximation adiabatique

Le théorème ci-dessus est un théorème d'existence dont l'intérêt est surtout lié à la préparation expérimentale d'états. Il est aussi possible de déduire du système (8B.8) et de la condition (8B.9) une solution approchée de l'équation de Schrödinger (8.1).

Nous allons utiliser le résultat (8B.10) dans le membre de droite du système (8B.8). Après cette première itération, le système s'écrit

$$\frac{db_n}{dt} = \frac{1}{\hbar} \sum_{k \neq n} b_k(t_0) \frac{\langle \psi_n | \frac{dH}{dt} | \psi_k \rangle}{\omega_{nk}} e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \omega_{nk}(t') dt'}.$$

Il se résout par une simple intégration. Supposons que le système soit initialement dans l'état  $|\psi_i(t_0)\rangle$  c'est-à-dire que  $b_n(t_0) = \delta_{ni}$ . Dans ce cas, on obtient pour  $n \neq i$ ,

$$b_n(t) = \frac{1}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \frac{\langle \psi_n(t') | \frac{dH}{dt'} | \psi_i(t') \rangle}{\omega_{ni}(t')} e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t'} \omega_{ni}(t'') dt''} \quad (8B.11)$$

et  $b_i(t) = 1$ . Ces résultats constituent l'approximation adiabatique et permettent de calculer les probabilités de transition  $|b_n(t)|^2$  vers les différents états  $|\psi_n(t)\rangle$  à l'instant  $t$ . D'après les hypothèses que nous avons faites, les différentes probabilités doivent rester petites devant 1 pour  $n \neq i$ .



## Annexe 8C: Calcul perturbatif de l'opérateur d'évolution

Dans le §8.2, nous avons calculé des probabilités de transition au moyen de la formule (8.9) et d'une approximation du ket  $|\psi(t)\rangle$ . La probabilité de transition (8.9) peut aussi s'écrire en utilisant l'opérateur d'évolution défini par (3A.1) sous la forme

$$\mathcal{P}_{if}(t) = |\langle\psi_f|U(t,0)|\psi_i\rangle|^2. \quad (8C.1)$$

Comme l'opérateur  $U(t,0)$  correspondant à  $H(t)$  ne peut en général pas être obtenu exactement, une méthode d'approximation doit être utilisée.

L'opérateur d'évolution vérifie l'équation d'évolution (3A.2),

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t,0) = (H_0 + W)U(t,0). \quad (8C.2)$$

Posons

$$U(t,0) = e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}\tilde{U}(t,0). \quad (8C.3)$$

On obtient la nouvelle équation

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\tilde{U}(t,0) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}We^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}\tilde{U}(t,0). \quad (8C.4)$$

Cette équation différentielle peut se mettre sous forme intégrale comme nous l'avons vu à l'annexe 3A,

$$\tilde{U}(t,0) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{\frac{i}{\hbar}H_0t'}W(t')e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t'}\tilde{U}(t',0)dt' \quad (8C.5)$$

qui est équivalente à (8C.2) avec en plus la condition initiale  $\tilde{U}(0,0) = U(0,0) = 1$ .

Dans (8C.5), on peut remplacer dans le membre de droite  $\tilde{U}$  par sa valeur initiale et on obtient au premier ordre en  $W$  l'approximation

$$\tilde{U}(t,0) \approx 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{\frac{i}{\hbar}H_0t'}W(t')e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t'} dt'. \quad (8C.6)$$

En introduisant (8C.3) et (8C.6) dans l'expression (8C.1) de la probabilité, on retrouve l'expression (8.24) pour  $f \neq i$  en utilisant le fait que  $\langle\psi_f|$  est un bra propre de  $H_0$ . En réintroduisant (8C.6) dans (8C.5), on peut résoudre cette équation intégrale par itération.

On remarque que les coefficients  $c_k$  définis par (8.11) ne sont rien d'autre que les éléments de matrice de  $U$  pris entre les états  $|\psi_k\rangle$  et  $|\psi_i\rangle$ . De même, les coefficients  $b_k$  définis par (8.14) correspondent aux éléments de matrice de  $\tilde{U}$ .

# Annexe 8D: Désintégration d'un état discret couplé à des états continus

## 8D.1 Définition du problème et hypothèses

Nous repartons des mêmes hypothèses qu'au paragraphe 8.4.1, que nous résumons d'abord. Jusqu'à l'instant 0, l'hamiltonien du problème est un hamiltonien  $H_0$  connu. A cet instant apparaît une perturbation constante  $W$  et l'hamiltonien devient [éq. (8.7)]

$$H = H_0 + W. \quad (8D.1)$$

Comme cet hamiltonien est indépendant du temps pour  $t > 0$ , nous pouvons écrire en posant  $\hbar = 1$ ,

$$U(t, 0) = e^{-iHt} \quad (8D.2)$$

et donc

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iHt}|i\rangle, \quad (8D.3)$$

où  $|i\rangle$  est l'état propre de  $H_0$  préparé en  $t = 0$ . La probabilité pour que le système reste dans cet état initial est

$$\mathcal{P}_{ii}(t) = |\langle i|e^{-iHt}|i\rangle|^2. \quad (8D.4)$$

En dépit du fait que  $H$  est constant, cet élément de matrice n'est pas facile à calculer car  $|i\rangle$  est état propre de  $H_0$  et non de  $H$ . Comme  $H_0$  et  $W$  ne commutent pas en général, l'exponentielle dans (8D.4) ne peut pas être factorisée

$$e^{-iHt} \neq e^{-iH_0t}e^{-iWt}$$

ce qui aurait permis de simplifier l'expression et d'exploiter la petitesse de  $W$ .

Au §8.4.5, nous avons supposé que (8D.4) pouvait être approché par [éq. (8.57)]

$$\mathcal{P}_{ii}(t) \approx e^{-wt} \quad (8D.5)$$

pour certaines valeurs de  $t$ . Ce n'est certainement pas vrai pour  $t$  très petit puisque (8.37) ou (8D.4) nous montrent que dans ce cas

$$1 - \mathcal{P}_{ii}(t) \sim t^2. \quad (8D.6)$$

Le but de cette annexe est de justifier (8D.5) par un calcul plus convaincant mais aussi plus difficile que ceux présentés au §8.4. Pour ce faire, nous allons simplifier un peu le problème en n'y conservant que les éléments physiquement importants.

Nous allons supposer que l'hamiltonien  $H_0$  ne possède que l'état  $|i\rangle$  comme état lié,

$$H_0|i\rangle = E_i|i\rangle, \quad (8D.7)$$

et possède un ensemble continu d'états propres  $|\alpha\rangle$ ,

$$H_0|\alpha\rangle = E|\alpha\rangle, \quad (8D.8)$$

dont la normalisation est donnée par (8.39). Dans cette situation, l'état  $|i\rangle$  est orthogonal aux états du continu,

$$\langle \alpha | i \rangle = 0, \quad (8D.9)$$

et vérifie avec eux la relation de fermeture

$$|i\rangle\langle i| + \int d\alpha |\alpha\rangle\langle \alpha| = 1. \quad (8D.10)$$

Le fait de supposer que  $|i\rangle$  est le seul état lié est une bonne approximation lorsque l'écart entre les états liés est grand devant leur largeur (8.60) que nous allons voir réapparaître ci-dessous.

En plus de ces hypothèses physiques de base, nous allons encore supposer que l'interaction  $W$  est telle que

$$\langle i | W | i \rangle = \langle \alpha | W | \alpha \rangle = 0. \quad (8D.11)$$

Cette hypothèse peut toujours être réalisée au moment où  $H$  est séparé en  $H_0$  et  $W$  si l'on s'arrange pour que les éléments de matrice diagonaux de  $H$  et  $H_0$  soient égaux. Enfin, nous allons supposer que les éléments de matrice non diagonaux de  $W$  qui couplent des états du continu sont nuls ou peuvent être négligés avec une bonne approximation,

$$\langle \alpha | W | \alpha' \rangle \approx 0. \quad (8D.12)$$

Cette hypothèse privilégie le rôle du couplage de  $|i\rangle$  avec le continu qui est la donnée physique principale du problème qui nous intéresse, c'est-à-dire l'étude de la désintégration de l'état  $|i\rangle$ .

## 8D.2 Résolution approchée

En projetant (8D.3) sur les différents états possibles, introduisons les amplitudes de probabilité

$$b_i(t) = e^{iE_i t} \langle i | e^{-iHt} | i \rangle \quad (8D.13)$$

et

$$b_\alpha(t) = e^{iE t} \langle \alpha | e^{-iHt} | i \rangle, \quad (8D.14)$$

où les facteurs de phase sont introduits pour faire apparaître des simplifications dans les calculs ultérieurs.

Dérivons (8D.13) par rapport au temps,

$$\dot{b}_i(t) = iE_i b_i - i e^{iE_i t} \langle i | H e^{-iHt} | i \rangle.$$

Introduisons dans l'élément de matrice  $\langle i | H e^{-iHt} | i \rangle$  la relation de fermeture (8D.10) et utilisons les définitions (8D.1), (8D.7) à (8D.9), (8D.13) et (8D.14) ainsi que l'hypothèse (8D.11). L'équation devient

$$\dot{b}_i(t) = -i \int d\alpha \langle i | W | \alpha \rangle e^{-i\omega_{\alpha i} t} b_\alpha(t), \quad (8D.15)$$

où nous avons défini comme d'habitude (avec  $\hbar = 1$ )

$$\omega_{\alpha i} = E - E_i. \quad (8D.16)$$

De même, nous dérivons (8D.14) et nous obtenons en utilisant en plus les relations d'orthogonalité (8.39) et l'hypothèse (8D.12),

$$\dot{b}_\alpha(t) = -i\langle\alpha|W|i\rangle e^{i\omega_{\alpha i}t} b_i(t). \quad (8D.17)$$

La simplicité de cette relation provient essentiellement de l'hypothèse, ou de l'approximation, (8D.12) qui élimine une intégrale contenant les fonctions  $b_{\alpha'}(t)$  du membre de droite.

Le système constitué de (8D.15) et (8D.17) doit être résolu pour les conditions initiales  $b_i(0) = 1$  et  $b_\alpha(0) = 0$  pour tout  $\alpha$ , ce qui entraîne  $\dot{b}_i(0) = 0$ . Il conduit après l'élimination de  $b_\alpha$  à l'équation

$$\dot{b}_i(t) = - \int d\alpha |\langle\alpha|W|i\rangle|^2 \int_0^t e^{i\omega_{\alpha i}(t-t')} b_i(t') dt'$$

ou, en posant  $t' = t - t''$  et en permutant les intégrales, à l'équation

$$\dot{b}_i(t) = - \int_0^t dt'' b_i(t - t'') \int d\alpha |\langle\alpha|W|i\rangle|^2 e^{-i\omega_{\alpha i}t''} \quad (8D.18)$$

qui est encore exacte dans le cadre de nos hypothèses. Le facteur oscillant dans l'intégrale sur  $\alpha$  rend cette intégrale petite quand  $t''$  est grand. Il réduit la contribution des valeurs de  $t''$  pour lesquelles  $b_i(t - t'')$  diffère fortement de  $b_i(t)$ .

Nous allons à présent introduire une approximation. Lorsque  $t$  n'est pas assez petit pour que l'expression (8D.6) soit valable, nous allons approcher  $b_i(t - t'')$  par  $b_i(t)$  dans l'intégrale (8D.18). En repermuant les intégrales, l'équation devient alors

$$\dot{b}_i(t) = -b_i(t) \int d\alpha |\langle\alpha|W|i\rangle|^2 \int_0^t e^{-i\omega_{\alpha i}t''} dt''. \quad (8D.19)$$

Pour résoudre cette équation lorsque  $t$  est grand, utilisons la formule

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t e^{i\omega x} dx = \pi\delta(\omega) + iP \frac{1}{\omega} \quad (8D.20)$$

qui est démontrée au §8D.4. Le deuxième terme du membre de droite contient la partie principale  $P$  de la fonction  $1/\omega$ .

Posons

$$w = 2\pi \int |\langle\alpha|W|i\rangle|^2 \delta(\omega_{\alpha i}) d\alpha \quad (8D.21)$$

et

$$\delta E = -P \int |\langle\alpha|W|i\rangle|^2 \frac{1}{\omega_{\alpha i}} d\alpha. \quad (8D.22)$$

La première de ces expressions contient la même intégrale que dans (8.45) avec l'approximation (8.46). Avec la définition (8.44), un raisonnement similaire conduit à

$$w = 2\pi|\langle\alpha_i|W|i\rangle|^2\rho_\alpha(E_i) \quad (8D.23)$$

qui n'est rien d'autre que la règle d'or (8.53) avec  $\hbar = 1$ . Nous pouvons à présent intégrer (8D.19) qui s'écrit avec l'approximation (8D.20),

$$\dot{b}_i(t) = -(\frac{1}{2}w + i\delta E)b_i(t). \quad (8D.24)$$

La solution est

$$b_i(t) = Ce^{-\frac{1}{2}wt}e^{-i\delta Et}, \quad (8D.25)$$

où la constante  $C$  ne peut être déterminée exactement puisque, d'après (8D.6), (8D.25) n'est pas valable pour  $t$  proche de 0. En introduisant ce résultat dans (8D.17), nous obtenons aussi

$$b_\alpha(t) = -iC\langle\alpha|W|i\rangle\frac{e^{-\frac{1}{2}wt}e^{i(\omega_{\alpha i}-\delta E)t} - 1}{i(\omega_{\alpha i} - \delta E) - \frac{1}{2}w}. \quad (8D.26)$$

Comme  $W$  est petit, cette expression est petite devant  $b_i(t)$ .

### 8D.3 Interprétation physique

A partir de (8D.25), nous obtenons

$$\mathcal{P}_{ii}(t) = |b_i(t)|^2 = |C|^2e^{-wt} \quad (8D.27)$$

où  $w$  est défini par (8D.23). Nous justifions ainsi de façon approchée la formule (8.57) et la validité de la règle d'or (8.53), pour des temps qui ne sont plus nécessairement limités par la condition (8.52).

Après un temps suffisamment grand,

$$t \gg \frac{1}{w}, \quad (8D.28)$$

l'état  $|i\rangle$  s'est complètement désintégré et il reste un continuum d'états avec des probabilités par unité d'énergie

$$\frac{d\mathcal{P}_{i\alpha}(t)}{dE} = |b_\alpha(t)|^2\frac{d\alpha}{dE} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} |C|^2\frac{|\langle\alpha|W|i\rangle|^2\rho_\alpha(E)}{(E - E_i - \delta E)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2}, \quad (8D.29)$$

où nous avons remplacé  $w$  par  $\Gamma = \hbar w$  [éq. (8.60)] pour ne plus dépendre du choix  $\hbar = 1$ . Si  $\rho_\alpha(E)$  varie peu sur un domaine d'énergies de largeur  $\Gamma$ , l'état final présente une distribution de probabilités proportionnelle à la fonction

$$\frac{1}{(E - E'_i)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2} \quad (8D.30)$$

avec

$$E'_i = E_i + \delta E \quad (8D.31)$$

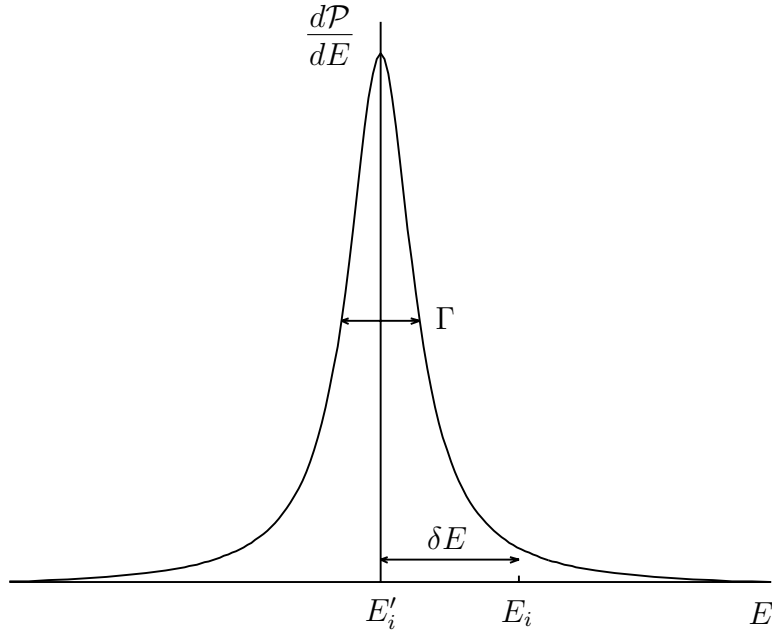


FIGURE 8D.1 – Distribution des états finals pour  $t \rightarrow \infty$ .

qui est représentée sur la figure 8D.1. Cette distribution est centrée sur l'énergie  $E'_i$  et non sur l'énergie de l'état initial. Le couplage avec les états continus a *déplacé* l'énergie de la quantité  $\delta E$  définie en (8D.22). La distribution d'états possède une *largeur à mi-hauteur*  $\Gamma$  qui est liée à la probabilité  $w$  de désintégration par unité de temps (8.53) et à la demi-vie (8.58). La largeur  $\Gamma$  représente une incertitude sur la position de l'état instable  $|i\rangle$  puisque la distribution observable des états vers lesquels il se désintègre n'est pas de largeur nulle. Le déplacement  $\delta E$  n'est pas, lui, une incertitude. Remarquons que c'est l'énergie  $E'_i$  qui est l'énergie physiquement observable par l'étude de la désintégration tandis que  $E_i$  est une énergie théorique qui n'est pas nécessairement mesurable.

#### 8D.4 Démonstration de la formule (8D.20)

Rappelons d'abord la définition de la partie principale de Cauchy de  $f(x)/x$  pour une fonction  $f(x)$  bornée,

$$P \int_{-a}^a \frac{f(x)}{x} dx = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left[ \int_{-a}^{-\eta} \frac{f(x)}{x} dx + \int_{\eta}^a \frac{f(x)}{x} dx \right]$$

( $a > 0$ ). Partons du membre de gauche de (8D.20),

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t e^{i\omega x} dx &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty e^{i\omega x} e^{-\epsilon x} dx \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\epsilon - i\omega}. \end{aligned}$$

On peut écrire

$$\frac{1}{\epsilon - i\omega} = \frac{\epsilon}{\epsilon^2 + \omega^2} + i \frac{\omega}{\epsilon^2 + \omega^2}$$

et on sait que

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{\epsilon}{\epsilon^2 + \omega^2} = \pi \delta(\omega).$$

De plus, comme

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\omega}{\epsilon^2 + \omega^2} = \frac{1}{\omega} \quad (\omega \neq 0)$$

et

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\eta}^{+\eta} \frac{\omega}{\epsilon^2 + \omega^2} f(\omega) d\omega = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} f(0) \int_{-\eta}^{+\eta} \frac{\omega}{\epsilon^2 + \omega^2} d\omega = 0,$$

on a

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\omega}{\epsilon^2 + \omega^2} = P \frac{1}{\omega},$$

ce qui entraîne (8D.20).

# Chapitre 9

## Opérateur densité

### 9.1 Introduction

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que des systèmes dont l'état quantique est *parfaitement connu*. De tels systèmes sont caractérisés par un vecteur d'état dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger. A tout instant, on peut prévoir les différents résultats possibles de la mesure d'une observable et les probabilités associées à ces résultats.

La préparation d'un état parfaitement connu impose la mesure des différentes observables qui constituent un ECOC. Dans la pratique, il arrive souvent que certaines de ces observables n'aient pas été mesurées. Par exemple, si l'on a préparé un système de particules de spin  $1/2$  sans mesurer  $S_z$  (ni  $S_x$  ou  $S_y$ ), deux états différents ( $|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$  et  $|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle$ ) restent possibles pour caractériser ce système. Dans ce cas, l'état du système est *imparfaitement connu*. On se trouve en présence d'un *mélange statistique* de différents états quantiques. Cette situation se présente chaque fois que l'on ne contrôle pas complètement le mécanisme de préparation. On constate la présence de différents états quantiques auxquels on peut attacher une certaine probabilité.

Il importe de ne pas confondre un mélange statistique d'états avec une combinaison linéaire de ces mêmes états. Dans le premier cas, l'information que nous possédons sur la préparation du système est incomplète, ce qui nous oblige à associer une probabilité à chacun de ces états. Dans le second cas, comme nous travaillons dans un espace vectoriel, cette combinaison linéaire est elle-même un vecteur de cet espace. Nous nous trouvons en présence d'un *état pur* et pas d'un mélange statistique.

Il importe aussi de ne pas confondre les notions de probabilités qui sont apparues dans les deux premiers paragraphes ci-dessus. Nous utilisons en effet deux types de probabilités différentes qui apparaissent à deux niveaux différents.

(1) Les probabilités associées au fait que l'état initial est imparfaitement connu sont de type classique. Elles n'ont aucun aspect quantique.

(2) Les probabilités associées au postulat IV sur le résultat d'une mesure (§3.2.4) sont une conséquence de la nature probabiliste de la mécanique quantique. Elles sont présentes même quand le système est décrit par un état pur, c'est-à-dire est parfaitement connu.

La notion de mélange statistique ne peut évidemment pas être étudiée en mélangeant des vecteurs d'état puisque cela reviendrait à considérer que l'état est parfaitement connu. Il faut faire une étude du problème posé pour chacun des vecteurs d'état



considérés et pondérer les résultats obtenus par les probabilités dues à notre connaissance imparfaite de l'état du système. Cette procédure est assez lourde. Elle peut être simplifiée fortement par l'emploi d'un opérateur linéaire appelé *opérateur densité*.

Nous allons d'abord voir que l'opérateur densité peut déjà être introduit dans le cas d'un état pur. Son introduction permet de reformuler la mécanique quantique d'une façon qui évite complètement la notion d'état. Cette formulation s'étend ensuite assez simplement au cas général d'un mélange statistique.

## 9.2 Opérateur densité d'un état pur

### 9.2.1 Définitions

Soit un état  $|\psi\rangle$  normé. On appelle *opérateur densité* associé à cet état le projecteur

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|. \quad (9.1)$$

Un élément de matrice diagonal de cet opérateur en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  fournit la *densité de probabilité* au point  $\mathbf{r}$  [éq. (3.18)]. L'opérateur densité (9.1) caractérise un état  $|\psi\rangle$  choisi. Il ne faut pas le confondre avec l'opérateur  $\hat{\rho}$  défini par (3.20) dont la valeur moyenne sur un état  $|\psi\rangle$  donne aussi la densité de probabilité (3.18).

La représentation matricielle de  $\rho$  dans une base  $\{|u_i\rangle\}$  est appelée *matrice densité*. Ses éléments s'écrivent

$$\rho_{ij} = \langle u_i | \rho | u_j \rangle. \quad (9.2)$$

Contrairement à l'opérateur densité, la matrice densité n'est pas unique. Elle est liée au choix d'une base. Par contre, il est établi dans l'annexe 9A que, si la trace de cette matrice existe, elle est la même quel que soit le choix de la base. On appelle donc

$$\text{Tr } \rho = \sum_i \langle u_i | \rho | u_i \rangle \quad (9.3)$$

la *trace de l'opérateur densité*.

### 9.2.2 Propriétés de l'opérateur densité

D'après la définition (9.1), on voit immédiatement que  $\rho$  est hermitique

$$\rho^\dagger = \rho \quad (9.4)$$

et que c'est un projecteur

$$\rho^2 = \rho. \quad (9.5)$$

Les états propres de cet opérateur sont le vecteur  $|\psi\rangle$  lui-même avec la valeur propre 1 et tous les vecteurs orthogonaux à  $|\psi\rangle$  avec la valeur propre 0. Comme tout projecteur,  $\rho$  est un opérateur positif.

La trace de  $\rho$  existe et est égale à l'unité,

$$\text{Tr } \rho = 1. \quad (9.6)$$

En effet, d'après la définition (9.3) ou (9A.1), on a pour une base  $\{|u_i\rangle\}$  quelconque,

$$\begin{aligned}\text{Tr } \rho &= \sum_i \langle u_i | \psi \rangle \langle \psi | u_i \rangle \\ &= \sum_i \langle \psi | u_i \rangle \langle u_i | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \psi \rangle = 1,\end{aligned}$$

où nous avons utilisé la relation de fermeture (2.53). D'après (9.5), on a donc aussi

$$\text{Tr } \rho^2 = 1. \quad (9.7)$$

Cette dernière relation peut sembler triviale mais son importance apparaîtra dans la suite.

L'évolution d'un ket  $|\psi\rangle$  au cours du temps est régie par l'équation de Schrödinger. Etudions l'évolution de l'opérateur densité

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\rho(t) &= \left( \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \right) \langle \psi(t)| + |\psi(t)\rangle \left( \frac{d}{dt} \langle \psi(t)| \right) \\ &= \frac{1}{i\hbar} [H|\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| - |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| H],\end{aligned}$$

ce qui conduit à l'équation

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) = [H, \rho(t)]. \quad (9.8)$$

Cette équation est souvent appelée *équation de Liouville quantique* à cause de sa ressemblance avec une équation de la mécanique classique.

L'opérateur densité permet aussi d'exprimer d'une façon simple la valeur moyenne d'une observable  $A$  par la formule

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A). \quad (9.9)$$

En effet,

$$\begin{aligned}\langle \psi | A | \psi \rangle &= \sum_i \langle \psi | A | u_i \rangle \langle u_i | \psi \rangle \\ &= \sum_i \langle u_i | \psi \rangle \langle \psi | A | u_i \rangle \\ &= \sum_i \langle u_i | \rho A | u_i \rangle \\ &= \text{Tr}(\rho A).\end{aligned}$$

### 9.2.3 Opérateur densité et postulats

Les postulats (§3.2) sont exprimés à partir des propriétés d'un ket normé  $|\psi(t)\rangle$ . En fait, ce ket est défini à une phase près. Le vecteur  $|\varphi(t)\rangle = e^{i\alpha} |\psi(t)\rangle$ , où  $\alpha$  est une

constante réelle, conduit aux mêmes propriétés physiques. Par contre, comme  $\langle\varphi(t)| = e^{-i\alpha}\langle\psi(t)|$ , l'opérateur densité ne dépend pas de la phase  $\alpha$ ,

$$|\varphi(t)\rangle\langle\varphi(t)| = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$$

et il est donc unique pour un état physique donné.

Il est possible d'exprimer les postulats à partir de l'opérateur densité. Cette façon de procéder conduit à des expressions compactes où l'ambiguïté sur la phase de  $|\psi(t)\rangle$  n'apparaît pas. Les postulats où  $|\psi(t)\rangle$  intervient peuvent s'exprimer de la façon suivante.

Postulat I

*L'état physique d'un système à un instant  $t$  donné est défini par un opérateur hermitique positif  $\rho(t)$  de trace 1, appelé opérateur densité.*

Postulat IV

*On mesure une grandeur physique  $\mathcal{A}$  décrite par l'observable  $A$  sur un système préparé dans un état d'opérateur densité  $\rho$ . La probabilité d'obtenir comme résultat de la mesure la valeur propre  $a_n$  du spectre discret de  $A$  est donnée par*

$$\mathcal{P}(a_n) = \text{Tr}(P_n\rho), \quad (9.10)$$

où  $P_n$  est le projecteur sur le sous-espace propre de  $a_n$ .

En effet, cette probabilité est donnée par l'équation (3.2),

$$\mathcal{P}(a_n) = \langle\psi|P_n|\psi\rangle$$

et (9.10) est donc une conséquence de (9.9).

Postulat V

*Immédiatement après une mesure d'une grandeur physique  $\mathcal{A}$  décrite par l'observable  $A$  sur un système d'opérateur densité  $\rho$ , l'opérateur densité du système devient*

$$\rho' = \frac{P_n\rho P_n}{\text{Tr}(P_n\rho)} \quad (9.11)$$

si le résultat de la mesure de  $\mathcal{A}$  est la valeur propre discrète  $a_n$ .

L'opérateur  $\rho'$  est la restriction de  $\rho$  au sous-espace propre de  $a_n$ . L'opérateur  $P_n\rho P_n$  est hermitique. Sa trace est donc réelle et égale à  $\text{Tr}(P_n\rho)$ , d'après (9A.4) et le fait que  $P_n$  est un projecteur. On en déduit que  $\text{Tr}\rho' = 1$ . De même, on vérifie facilement que  $\rho P_n\rho = \rho \text{Tr}(P_n\rho)$  et donc que  $\rho'^2 = \rho'$ .

Toutes ces propriétés sont aussi une conséquence de  $\rho' = |\psi'\rangle\langle\psi'|$  et de la forme "vecteur-ket" du postulat V où apparaît

$$|\psi'\rangle = \frac{P_n|\psi\rangle}{\langle\psi|P_n|\psi\rangle^{1/2}},$$

comme le montre l'équation (3.7).

## Postulat VI

*L'évolution au cours du temps de l'opérateur densité  $\rho(t)$  est régie par l'équation de Liouville quantique*

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) = [H(t), \rho(t)],$$

où  $H(t)$  est l'observable associée à l'énergie totale du système.

Nous verrons au §9.3 que cette nouvelle formulation des postulats est plus générale que la précédente car elle s'adapte au cas des mélanges statistiques.

## 9.3 Opérateur densité d'un mélange statistique d'états

### 9.3.1 Définition

Considérons un ensemble fini ou infini d'états  $|\psi_k\rangle$ . Ces états ne sont pas forcément orthogonaux mais ils sont normés. Dans les équations qui suivent, nous notons l'indice  $k$  comme un indice discret mais les résultats sont également valables, après adaptation des notations, pour un indice continu.

A chaque état  $|\psi_k\rangle$  du mélange statistique, nous associons une probabilité  $p_k$  vérifiant pour tout  $k$  les propriétés

$$0 \leq p_k \leq 1 \quad (9.12)$$

et

$$\sum_k p_k = 1. \quad (9.13)$$

Comme nous l'avons expliqué dans l'introduction, ces probabilités sont de type classique et ne doivent pas être confondues avec les probabilités de type quantique définies dans l'équation (9.10).

Appelons  $\mathcal{P}_k(a_n)$  la probabilité d'obtenir le résultat  $a_n$  lors de la mesure de l'observable  $A$  lorsque le système est préparé dans l'état  $|\psi_k\rangle$ . Comme les probabilités  $\mathcal{P}_k$  et  $p_k$  sont indépendantes, la probabilité d'obtenir le résultat  $a_n$  pour le mélange statistique est donnée par

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_k p_k \mathcal{P}_k(a_n). \quad (9.14)$$

C'est la somme des probabilités d'obtenir ce résultat pour chacun des états  $|\psi_k\rangle$ , pondérées par la probabilité pour que le système soit dans cet état  $|\psi_k\rangle$ .

Nous souhaitons écrire (9.14) sous une forme analogue à (9.10). Pour l'état pur  $|\psi_k\rangle$  nous pouvons écrire

$$\mathcal{P}_k(a_n) = \text{Tr}(P_n \rho_k) \quad (9.15)$$

avec

$$\rho_k = |\psi_k\rangle\langle\psi_k|. \quad (9.16)$$

En introduisant (9.15) et (9.16) dans (9.14), on obtient une expression formellement identique à (9.10)

$$\mathcal{P}(a_n) = \text{Tr}(P_n\rho) \quad (9.17)$$

mais avec la définition

$$\rho = \sum_k p_k |\psi_k\rangle\langle\psi_k|. \quad (9.18)$$

L'équation (9.18) définit l'opérateur densité d'un mélange statistique d'états. Nous étudions ses propriétés au paragraphe suivant.

Pour une base  $\{|u_i\rangle\}$  donnée, on peut définir la matrice densité du mélange statistique exactement comme en (9.2)

$$\rho_{ij} = \langle u_i | \rho | u_j \rangle. \quad (9.19)$$

Ses propriétés sont étudiées à l'annexe 9B.

### 9.3.2 Propriétés de l'opérateur densité

Nous pouvons reprendre plusieurs propriétés du §9.2.2 qui restent valables pour un mélange statistique. Comme les probabilités  $p_k$  sont réelles, l'opérateur  $\rho$  est hermitique

$$\rho^\dagger = \rho. \quad (9.20)$$

Sa trace est encore égale à un,

$$\text{Tr} \rho = 1, \quad (9.21)$$

puisque

$$\text{Tr} \left( \sum_k p_k \rho_k \right) = \sum_k p_k \text{Tr} \rho_k = \sum_k p_k = 1$$

en utilisant (9.6) appliqué à l'état pur  $\rho_k$ , et (9.13).

Les autres propriétés *linéaires* de l'opérateur densité d'un état pur restent valables pour un mélange statistique. En pondérant (9.8) et (9.9) appliqués à  $\rho_k$  par les  $p_k$  et en sommant, on obtient respectivement l'équation de Liouville quantique,

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) = [H, \rho(t)], \quad (9.22)$$

et l'expression de la valeur moyenne de  $A$ ,

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A). \quad (9.23)$$

Par contre, nous verrons au paragraphe suivant que les propriétés non linéaires (9.5) et (9.7) ne sont plus valables pour un mélange statistique.

L'opérateur densité possède les propriétés suivantes :

1.  $\rho$  est positif.

En effet, pour tout vecteur  $|u\rangle$ , l'élément de matrice diagonal  $\langle u|\rho|u\rangle$  est réel d'après (9.20) et vaut

$$\langle u|\rho|u\rangle = \sum_k p_k |\langle u|\psi_k\rangle|^2, \quad (9.24)$$

ce qui entraîne

$$\langle u|\rho|u\rangle \geq 0. \quad (9.25)$$

2.  $1 - \rho$  est positif.

En effet, d'après l'inégalité de Schwarz, on a quel que soit  $|u\rangle$ ,

$$|\langle u|\psi_k\rangle|^2 \leq \langle u|u\rangle \langle \psi_k|\psi_k\rangle = \langle u|u\rangle.$$

En pondérant les deux membres de cette inégalité par les  $p_k$  et en sommant, on obtient avec (9.24) et (9.13),

$$\langle u|\rho|u\rangle \leq \langle u|u\rangle$$

ou

$$\langle u|1 - \rho|u\rangle \geq 0. \quad (9.26)$$

3. Les valeurs propres de  $\rho$  sont toutes comprises entre 0 et 1.

Cette propriété découle de ce que  $\rho$  et  $1 - \rho$  sont tous deux positifs. En fait, on peut démontrer que le spectre d'un opérateur hermitique positif de trace finie est *discret* et que 0 est son seul point d'accumulation éventuel.

### 9.3.3 Interprétation physique d'un opérateur densité

Pour pousser plus loin l'interprétation physique de l'opérateur densité, considérons ses valeurs propres  $\pi_l$  et les états propres orthonormés  $|\chi_l\rangle$  correspondants,

$$\rho|\chi_l\rangle = \pi_l|\chi_l\rangle. \quad (9.27)$$

D'après la propriété 3 du paragraphe précédent, on a

$$0 \leq \pi_l \leq 1 \quad (9.28)$$

et la propriété (9.21) de la trace, calculée dans la base  $\{|\chi_l\rangle\}$ , fournit

$$\sum_l \pi_l = 1. \quad (9.29)$$

Quand (9.29) contient une infinité de termes, le fait que la série converge montre que le seul point d'accumulation des valeurs propres est 0.

En utilisant la base  $\{|\chi_l\rangle\}$ , (2.79) permet de décomposer  $\rho$  sous la forme

$$\rho = \sum_l \pi_l |\chi_l\rangle \langle \chi_l|. \quad (9.30)$$

De cette expression nous déduisons en utilisant  $\langle \chi_l | \chi_{l'} \rangle = \delta_{ll'}$  la relation

$$\rho^2 = \sum_l \pi_l^2 |\chi_l\rangle \langle \chi_l| \quad (9.31)$$

qui montre que  $\rho^2$  est en général différent de  $\rho$  (voir le §9.3.4). La trace de  $\rho^2$  est donnée par (9.31),

$$\text{Tr } \rho^2 = \sum_l \pi_l^2 \leq 1 \quad (9.32)$$

d'après (9.28) qui entraîne  $\pi_l^2 \leq \pi_l$ , et (9.29).

Nous savons que  $\rho$  représente un mélange statistique d'états  $|\psi_k\rangle$  avec des probabilités  $p_k$ . La formule (9.30) nous fournit une autre interprétation de  $\rho$ . Puisque (9.28) et (9.29) expriment que les  $\pi_l$  vérifient la définition de probabilités, nous pouvons aussi interpréter  $\rho$  comme un mélange statistique d'états  $|\chi_l\rangle$  avec des probabilités  $\pi_l$ . Un même opérateur densité peut donc parfois avoir plusieurs interprétations différentes. Cependant, quand l'interprétation en termes de mélanges d'états n'est pas unique, les différents mélanges statistiques qui correspondent au même  $\rho$  ont *exactement les mêmes propriétés physiques*. Aucune mesure ne permet de les distinguer. En dépit des apparences, les diverses interprétations caractérisent bien un même état physique du système. Un exemple de cette situation est présenté à l'annexe 9C.

Quand les kets  $|\psi_k\rangle$  ne sont pas orthogonaux, ils sont sûrement différents des kets orthonormés  $|\chi_l\rangle$  et les deux interprétations (9.18) et (9.30) sont bien distinctes. Si les  $|\psi_k\rangle$  sont orthonormés et si tous les  $p_k$  sont distincts, alors on a  $\pi_l = p_l$  et  $|\chi_l\rangle = e^{i\alpha_l} |\psi_l\rangle$  (où les  $\alpha_l$  sont réels) pour tout  $l$  et les deux interprétations sont identiques.

L'avantage de l'opérateur densité est qu'il caractérise de façon unique l'état (complètement ou incomplètement connu) d'un système physique. Il permet de décrire ce système sans qu'il soit nécessaire de spécifier si l'on étudie un état pur ou un mélange statistique. Il est possible de définir des postulats valables pour ce cas plus général. Ces postulats sont exactement ceux énoncés au §9.2.3. Leur formulation reste valable pour un mélange statistique et il n'est pas nécessaire de les modifier. Cette propriété provient du caractère linéaire de l'opérateur densité. Notons que le postulat I ne précise pas s'il s'agit d'un état pur. Comme nous l'avons vu au §9.2.1, on obtient par exemple le postulat IV en pondérant les probabilités de mesures obtenues pour chacun des  $\rho_k$  par les probabilités  $p_k$  correspondantes. L'équation (9.17) valable pour un mélange statistique est formellement identique à (9.10). Par contre, l'opérateur  $\rho'$  du postulat V [éq. (9.11)] ne vérifie plus nécessairement la propriété non linéaire  $\rho'^2 = \rho'$ .

### 9.3.4 Critère d'état pur

Il est utile de disposer d'un critère qui permette de reconnaître si un opérateur densité donné correspond à un état pur. Ce critère peut prendre deux formes équivalentes.

Théorème 9.1 : L'opérateur densité  $\rho$  représente un état pur si et seulement si

$$\rho^2 = \rho \quad (9.33)$$

ou

$$\text{Tr } \rho^2 = 1. \quad (9.34)$$

Démontrons d'abord (9.33). Les conditions nécessaires sont décrites au §9.2.2 [éqs. (9.5) et (9.7)]. D'après (9.30) et (9.31), l'égalité (9.33) est équivalente à

$$\pi_l^2 = \pi_l \quad \forall l,$$

c'est-à-dire  $\pi_l = 0$  ou  $1$ . Comme la somme des  $\pi_l$  vaut  $1$  [éq. (9.29)], un seul des  $\pi_l$  est égal à  $1$  et tous les autres sont nuls. L'état est donc pur.

L'équation (9.34) entraîne d'après (9.32)

$$\sum_l \pi_l^2 = 1.$$

En soustrayant cette équation de (9.29), on obtient

$$\sum_l \pi_l(1 - \pi_l) = 0.$$

D'après (9.28), tous les termes de cette somme sont positifs. Chacun d'eux doit donc être nul pour que la somme soit nulle. On est ainsi ramené à la démonstration du cas précédent.



## Annexe 9A: Propriétés de la trace d'un opérateur

La trace d'un opérateur  $A$ , quand elle existe, est un scalaire défini par

$$\text{Tr } A = \sum_i \langle u_i | A | u_i \rangle, \quad (9A.1)$$

où les  $|u_i\rangle$  constituent une base. Nous utilisons ici les notations d'une base discrète mais la formule (9A.1) peut facilement être écrite pour une base continue ou pour une base mixte (voir le §2.3.4). La trace d'un opérateur existe si la série apparaissant dans (9A.1) (ou ses généralisations) converge. Dans la suite de cette annexe, nous supposons que toutes les expressions que nous écrivons existent et que les séries correspondantes convergent. Différents théorèmes concernent l'existence de la trace d'un produit d'opérateurs. Par exemple, si  $\text{Tr } A$  existe et si  $B$  est hermitique, alors  $\text{Tr } (AB)$  existe. Nous allons nous contenter ici de démontrer quelques propriétés importantes en supposant que les théorèmes d'existence sont vérifiés.

La définition (9A.1) montre que la trace d'un opérateur hermitique est réelle.

La trace d'un opérateur est un invariant de cet opérateur : elle ne dépend pas de la base utilisée pour la calculer. Pour démontrer cette propriété, considérons une deuxième base  $\{|v_j\rangle\}$ . On a successivement en utilisant les relations de fermeture de chaque base

$$\begin{aligned} \sum_i \langle u_i | A | u_i \rangle &= \sum_i \langle u_i | \left( \sum_j |v_j\rangle \langle v_j| \right) A | u_i \rangle \\ &= \sum_{ij} \langle u_i | v_j \rangle \langle v_j | A | u_i \rangle \\ &= \sum_{ij} \langle v_j | A | u_i \rangle \langle u_i | v_j \rangle \\ &= \sum_j \langle v_j | A \left( \sum_i |u_i\rangle \langle u_i| \right) | v_j \rangle \\ &= \sum_j \langle v_j | A | v_j \rangle. \end{aligned}$$

Cette propriété nous permet d'évaluer la trace dans une base particulière, celle des états propres de l'observable  $A$ . Appelons  $a_n$  les valeurs propres de  $A$  et  $|\psi_n^i\rangle$  les états propres correspondants, où l'indice de dégénérescence  $i$  peut varier de 1 à la multiplicité  $g_n$ . On a

$$\text{Tr } A = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} \langle \psi_n^i | A | \psi_n^i \rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} a_n$$

ou

$$\text{Tr } A = \sum_n g_n a_n. \quad (9A.2)$$

Cette formule généralise une propriété bien connue des matrices. La série (9A.2) converge si la trace existe. Cependant, on peut facilement vérifier qu'on ne peut pas définir de

trace pour des opérateurs que nous avons l'habitude de manipuler, comme les hamiltoniens, le carré du moment cinétique orbital, etc...

D'autres propriétés connues pour les matrices peuvent être généralisées. Par exemple, la trace du produit de deux opérateurs ne dépend pas de l'ordre de ces opérateurs,

$$\text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA). \quad (9A.3)$$

En effet, toujours avec la relation de fermeture, on a

$$\begin{aligned} \text{Tr}(AB) &= \sum_i \langle u_i | AB | u_i \rangle \\ &= \sum_{ij} \langle u_i | A | u_j \rangle \langle u_j | B | u_i \rangle \\ &= \sum_{ji} \langle u_j | B | u_i \rangle \langle u_i | A | u_j \rangle \\ &= \sum_j \langle u_j | BA | u_j \rangle \\ &= \text{Tr}(BA). \end{aligned}$$

La propriété (9A.3) fournit le corollaire suivant : la trace d'un produit d'opérateurs est invariante pour toute permutation circulaire,

$$\text{Tr}(A_1 A_2 \dots A_n) = \text{Tr}(A_2 \dots A_n A_1), \quad (9A.4)$$

puisque l'on peut poser

$$B = A_2 \dots A_n$$

dans (9A.3).

## Annexe 9B: Matrices densités

### 9B.1 Propriétés des matrices densités

Pour une base donnée  $\{|u_i\rangle\}$ , l'équation (9.19) définit les éléments d'une matrice densité

$$\rho_{ij} = \langle u_i | \rho | u_j \rangle. \quad (9B.1)$$

Ces éléments possèdent quelques propriétés intéressantes.

D'après (9.25) et (9.26), on a pour tout  $i$

$$0 \leq \rho_{ii} \leq 1 \quad (9B.2)$$

avec, d'après (9.21),

$$\sum_i \rho_{ii} = 1. \quad (9B.3)$$

De plus, on peut écrire en utilisant la relation de fermeture

$$\text{Tr } \rho^2 = \sum_i \langle u_i | \rho^2 | u_i \rangle = \sum_{ij} \langle u_i | \rho | u_j \rangle \langle u_j | \rho | u_i \rangle$$

et (9.32) fournit l'inégalité

$$\sum_{ij} |\rho_{ij}|^2 \leq 1. \quad (9B.4)$$

Enfin, on a

$$|\rho_{ij}|^2 \leq \rho_{ii} \rho_{jj}. \quad (9B.5)$$

En effet, la propriété (9.25) de positivité de  $\rho$  peut être appliquée au ket

$$|u\rangle = \rho_{jj}|u_i\rangle - \rho_{ji}|u_j\rangle.$$

En tenant compte de (9B.1) et de ce que  $\rho_{jj}$  est réel, on obtient après simplification la relation

$$\rho_{jj}^2 \rho_{ii} - \rho_{jj} |\rho_{ij}|^2 \geq 0$$

qui entraîne (9B.5) si  $\rho_{jj}$  est strictement positif. Si  $\rho_{jj}$  est nul,  $|u_j\rangle$  est vecteur propre de  $\rho$  avec la valeur propre 0 et l'inégalité (9B.5) est aussi vérifiée.

### 9B.2 Populations

Les éléments diagonaux d'une matrice densité sont appelés *populations*. D'après (9.24), on peut écrire

$$\rho_{ii} = \sum_k p_k |\langle u_i | \psi_k \rangle|^2. \quad (9B.6)$$

Dans cette expression, le facteur  $|\langle u_i | \psi_k \rangle|^2$  représente l'importance relative de la composante  $|u_i\rangle$  dans le développement du ket  $|\psi_k\rangle$  sur la base  $\{|u_i\rangle\}$ . Il représente aussi la probabilité, lors d'une mesure d'un système préparé dans l'état  $|\psi_k\rangle$ , de trouver ce système dans l'état  $|u_i\rangle$ . Cette interprétation suppose que l'on mesure une observable dont  $|u_i\rangle$  est un état propre correspondant à une valeur propre non dégénérée.

Par conséquent, les  $\rho_{ii}$ , dont la somme est 1 [éq. (9B.3)], représentent les probabilités de trouver le système dans les différents états propres  $|u_i\rangle$  lors d'une mesure de l'observable effectuée sur un mélange statistique d'états  $|\psi_k\rangle$  décrit par l'opérateur densité  $\rho$ . Cette interprétation justifie la dénomination de "population". Ces probabilités d'observation donnent les populations relatives des états  $|u_i\rangle$  lors d'un grand nombre de mesures.

### 9B.3 Cohérences

Les éléments non diagonaux

$$\rho_{ij} = \sum_k p_k \langle u_i | \psi_k \rangle \langle u_j | \psi_k \rangle^* \quad (9B.7)$$

sont appelés *cohérences*. Ils mesurent les effets moyens d'interférence qui peuvent exister entre les amplitudes de probabilité de mesure des états propres  $|u_i\rangle$  et  $|u_j\rangle$  de l'observable étudiée. Les  $\rho_{ij}$  sont des nombres complexes qui peuvent être nuls même quand  $\rho_{ii}$  et  $\rho_{jj}$  sont différents de 0. Une cohérence nulle signifie que l'effet d'interférence entre  $|u_i\rangle$  et  $|u_j\rangle$  est nul en moyenne.

D'après (9B.5), une cohérence ne peut être différente de 0 que si  $\rho_{ii}$  et  $\rho_{jj}$  sont tous deux non nuls.

### 9B.4 Bases particulières

Les notions de population et de cohérence sont relatives à une certaine base, et donc à la mesure de certaines grandeurs physiques. Deux bases particulières ont des propriétés remarquables.

#### 1. Etats propres de $\rho$

Dans la base  $\{|\chi_i\rangle\}$  définie par (9.27), la matrice densité est évidemment diagonale,

$$\rho_{ij} = \pi_i \delta_{ij}. \quad (9B.8)$$

Les populations sont les valeurs propres  $\pi_i$  et les cohérences sont nulles. Il n'est pas nécessairement simple de trouver une grandeur mesurable qui conduise à ce cas.

#### 2. Etats propres de $H$

Considérons un hamiltonien  $H$  indépendant du temps et ses états propres  $|u_i\rangle$ ,

$$H|u_i\rangle = E_i|u_i\rangle. \quad (9B.9)$$

En prenant les éléments de matrice de l'équation de Liouville quantique (9.22) entre des états  $|u_i\rangle$  et  $|u_j\rangle$ , on obtient avec la définition (9B.1),

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_{ij}(t) = (E_i - E_j) \rho_{ij}(t), \quad (9B.10)$$

et dans le cas particulier  $i = j$ ,

$$\frac{d}{dt}\rho_{ii}(t) = 0. \quad (9B.11)$$

Dans cette base, cohérences et populations dépendent de façon simple du temps,

$$\rho_{ij}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(E_i - E_j)t} \rho_{ij}(0) \quad (9B.12)$$

et

$$\rho_{ii}(t) = \rho_{ii}(0). \quad (9B.13)$$

Les populations sont donc constantes et les cohérences possèdent une phase qui oscille à la fréquence de Bohr  $|E_i - E_j|/\hbar$  de la paire d'états considérée.

## Annexe 9C: Opérateur densité d'un spin non polarisé

A titre d'exemple, construisons l'opérateur densité d'un état de spin non polarisé. Nous allons comparer différentes façons d'atteindre ce but. Soit un vecteur unité  $\mathbf{u}$  dans la direction  $\Omega = (\theta, \varphi)$ . L'état propre de  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{S}$  de valeur propre  $+1/2$  est

$$|+, \mathbf{u}\rangle = e^{-i\varphi/2} \cos \frac{\theta}{2} |+\rangle + e^{i\varphi/2} \sin \frac{\theta}{2} |-\rangle, \quad (9C.1)$$

où  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  sont les états propres de  $S_z$  ( $\equiv |\pm, \mathbf{u}_z\rangle$ ).

Une première façon de construire un état non polarisé est de mélanger les états  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  avec des probabilités égales  $1/2$ , ce qui donne

$$\rho = \frac{1}{2} |+\rangle\langle +| + \frac{1}{2} |-\rangle\langle -| = \frac{1}{2}. \quad (9C.2)$$

Cet opérateur est la moitié de l'identité. Il n'est pas égal à son carré. Ce n'est pas un état pur (§9.3.4).

Une deuxième façon de construire  $\rho$  est de mélanger les états  $|+, \mathbf{u}_x\rangle$  et  $|-, \mathbf{u}_x\rangle$  avec les mêmes probabilités. Avec (9C.1), on obtient

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle + |-\rangle) \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle +| + \langle -|) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\sqrt{2}} (|-\rangle - |+\rangle) \frac{1}{\sqrt{2}} (-\langle +| + \langle -|) \right\} \\ &= \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (9C.3)$$

On retrouve le même résultat.

Une troisième façon consiste à mélanger des états  $|+, \mathbf{u}\rangle$  orientés isotropiquement. Nous avons ici un exemple de base  $\{|\psi_k\rangle\}$  infinie non orthogonale. L'opérateur densité s'écrit en utilisant (9C.1)

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{4\pi} \int d\Omega |+, \mathbf{u}\rangle\langle +, \mathbf{u}| \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \left[ \frac{1}{2} (1 + \cos \theta) |+\rangle\langle +| + \frac{1}{2} (1 - \cos \theta) |-\rangle\langle -| \right] \\ &= \frac{1}{2}, \end{aligned} \quad (9C.4)$$

car les intégrales sur les termes contenant  $\varphi$  s'annulent. Les trois méthodes fournissent le même résultat !

Les  $\pi_l$  valent  $1/2$  et les  $|\chi_l\rangle$  sont par exemple (mais pas obligatoirement)  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$ . Comme la valeur propre  $1/2$  est dégénérée, il y a plusieurs interprétations physiques apparentes de  $\rho$ , alors qu'en fait il n'y a qu'une seule façon de construire un état de spin non polarisé. Vérifions avec (9.23) la valeur moyenne de  $\mathbf{S}$ ,

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \text{Tr}(\rho \mathbf{S}) = \frac{1}{2} \text{Tr} \mathbf{S} = 0, \quad (9C.5)$$

car  $\text{Tr} S_x = \text{Tr} S_y = \text{Tr} S_z = 0$  comme on le vérifie facilement d'après la définition de la trace.

# Chapitre 10

## Eléments de théorie des collisions

### 10.1 Les expériences de collision

#### 10.1.1 Principe d'une expérience

Les collisions constituent une des principales méthodes pour explorer l'interaction entre deux particules, leur structure, ainsi que pour créer et étudier des particules instables. Pour pouvoir analyser théoriquement les résultats obtenus lors d'une collision, il faut d'abord préciser les conditions sous lesquelles une expérience est réalisée. Bien qu'en pratique chaque expérience nécessite un arrangement approprié à la propriété physique que l'on désire analyser, la grande majorité des expériences peut se ramener au même schéma simplifié qui comporte trois éléments principaux.

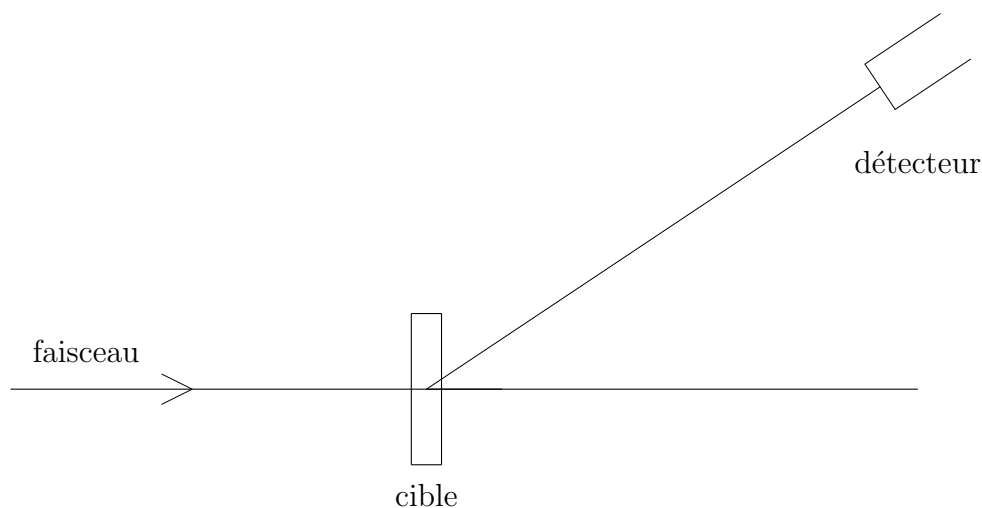


FIGURE 10.1 – Schéma d'une expérience typique.

Une expérience typique est représentée schématiquement sur la figure 10.1. Le premier élément est un *faisceau* de particules généralement obtenu avec un accélérateur. Il est caractérisé par la nature des particules qui le composent, par leurs énergies et par son intensité. Les particules du faisceau sont envoyées sur une *cible*. Cette cible est caractérisée par la nature des particules qui la constituent et par différentes propriétés

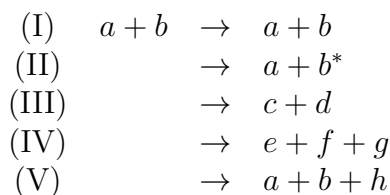
physiques comme l'épaisseur et la densité. Le troisième constituant d'une expérience est un *détecteur*, placé à une certaine distance de la cible suivant un certain angle par rapport à l'axe du faisceau. Le détecteur doit avant tout être capable de compter les particules qui y entrent mais il peut souvent aussi déterminer d'autres propriétés telles que leur charge, leur masse ou leur énergie.

En pratique, le schéma de la figure 10.1 peut comporter des variantes. Par exemple, la cible peut être remplacée par un deuxième faisceau. Il est en général possible de se ramener à la situation décrite ci-dessus par un changement de référentiel (annexe 10A).

## 10.1.2 Types d'expériences

Les particules du faisceau ou de la cible peuvent être élémentaires (électrons, photons) ou composites (noyaux, atomes, molécules). La différence entre ces deux notions varie d'ailleurs au cours du temps puisque le proton et le neutron ont d'abord été considérés comme des particules élémentaires puis comme des assemblages de trois quarks. Les particules détectées peuvent être de même nature que celles du faisceau ou de la cible, ou en être des constituants élémentaires ou d'autres systèmes composés de ces constituants. Elles peuvent même être de nouvelles particules créées lors de la réaction par conversion en masse d'une partie de l'énergie disponible.

Les différents types de réactions peuvent se représenter schématiquement comme suit



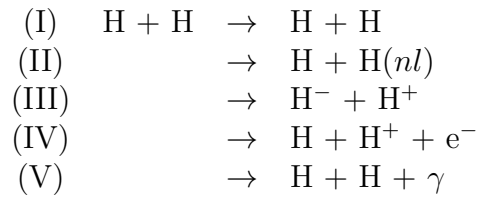
Dans chacun de ces types de réaction, un projectile  $a$  est envoyé sur une cible  $b$ . Le système  $a + b$  définit la *voie d'entrée* de la réaction. Les cinq types de réaction diffèrent par leur *voie de sortie*. Dans la réaction (I), ces deux voies sont identiques : il s'agit d'une collision *élastique* encore appelée *diffusion élastique*. On utilise le mot "diffusion" quand on retrouve les mêmes particules dans la voie de sortie que dans la voie d'entrée mais ce terme est utilisé dans plusieurs domaines de la physique et peut prêter à confusion<sup>1</sup>. Dans la réaction (II), le symbole  $b^*$  signifie que le système  $b$  est passé de son état fondamental vers un état excité. Il s'agit d'une collision *inélastique*. D'autres voies inélastiques possibles sont  $a^* + b$  et  $a^* + b^*$ . Les collisions (III) et (IV) comportent dans la voie de sortie des particules différentes de celles de la voie d'entrée, mais qui sont composées des mêmes constituants élémentaires que dans la voie d'entrée. Il s'agit de collisions de *réarrangement* ou de réactions de *transfert*. La voie de sortie est respectivement *binaire* ou *ternaire*. La voie d'entrée est toujours binaire. Enfin, dans la voie de sortie de la réaction (V), on trouve une particule supplémentaire qui n'existait pas dans la voie d'entrée. Ce type de réaction ne peut être décrit que par une extension relativiste de la mécanique quantique.

---

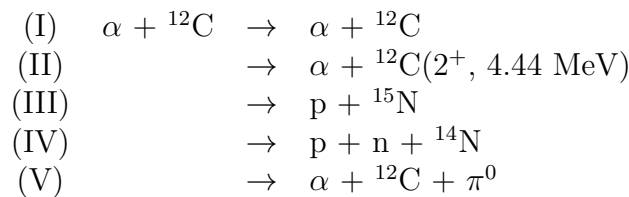
1. Cette confusion n'existe pas en anglais où le mot "scattering" utilisé pour une diffusion-collision diffère du mot "diffusion" utilisé dans les autres cas.



A titre d'exemple, en physique atomique, considérons la collision de deux atomes d'hydrogène dans leur état fondamental  $1s$ . Différentes voies de collision sont données par



où  $\text{H}(nl)$  représente un atome d'hydrogène dans un état de nombre quantique principal  $n$  et de moment cinétique orbital  $l$ ,  $\text{H}^-$  est un ion à deux électrons  $e^-$ , et  $\gamma$  est un photon. En physique nucléaire, une collision entre une particule  $\alpha$  (un noyau d' $^4\text{He}$ ) et un noyau de  $^{12}\text{C}$  peut donner les types de résultats suivants



Dans la dernière réaction apparaît, si l'énergie est suffisante, une particule supplémentaire appelée pion neutre. En fait, ce type de réaction n'est pas observé (ou l'est extrêmement faiblement) même quand l'énergie fournie est suffisante pour créer la masse de la particule  $\pi^0$ , pour des raisons liées à des règles de sélection (voir MQ2).

### 10.1.3 Lois de conservation

Les types de réactions décrits ci-dessus ne sont pas forcément toujours possibles. Une réaction ne peut être observée que si différentes *lois de conservation* sont vérifiées. L'origine des lois de conservation sera étudiée lors de la deuxième partie du cours. On peut observer que la charge totale de la voie d'entrée est conservée dans chacune des voies de sortie des exemples ci-dessus.

Limitons-nous ici à la loi de conservation de l'énergie et à ses conséquences. Dans chaque collision, l'*énergie totale*, c'est-à-dire la somme des énergies de masse et de l'énergie cinétique de la voie d'entrée, doit être conservée dans chacune des voies de sortie possibles. Dans une collision inélastique, l'énergie d'excitation de l'une ou l'autre particule est prélevée sur l'énergie cinétique disponible dans la voie d'entrée. Une réaction peut n'être possible que si l'on fournit suffisamment d'énergie (réaction endoénergétique). Dans ce cas, on appelle *énergie de seuil* de la réaction (ou *seuil* tout simplement) l'énergie minimum à partir de laquelle la réaction est possible. Les seuils des exemples (II) et (IV) de physique atomique sont respectivement  $(1 - 1/n^2)$  Ryd et 1 Ryd. Les seuils des autres exemples peuvent être calculés à titre d'exercice.

En dessous de l'énergie de seuil, une voie est dite *fermée*. Au-dessus de cette énergie, elle est *ouverte*. La voie élastique est toujours ouverte de même que les voies où un photon est émis comme dans l'exemple atomique (V). Les voies dont l'énergie de seuil est négative sont également ouvertes. De telles voies peuvent se rencontrer dans des collisions de réarrangement de type (III).

Dans la suite de ce chapitre, nous nous limitons à l'étude de la diffusion par un potentiel. Comme le montre l'annexe 10A, cette étude fournit également une description des collisions élastiques entre deux particules, dans le cas où seule la voie élastique est ouverte. L'étude des réactions à plusieurs voies ouvertes est basée sur les mêmes principes mais nécessite des développements plus compliqués. De même, la diffusion par un potentiel correspond à des collisions élastiques de particules sans spin. Une théorie plus générale doit tenir compte de particules dont le spin n'est pas nul.

## 10.2 Notion de section efficace

### 10.2.1 Hypothèses

Revenons à l'expérience typique schématisée à la figure 10.1 dans le cas d'une collision élastique. Nous allons faire un certain nombre d'hypothèses qui permettent de se placer dans des conditions où les résultats peuvent être interprétés au moyen de l'équation de Schrödinger d'une particule dans un potentiel central (chapitre 1). D'autres expériences, où ces hypothèses ne sont pas réalisées, peuvent être intéressantes mais conduisent à une interprétation plus compliquée.

Ces hypothèses sont les suivantes :

(1) La cible est suffisamment *mince* pour que l'on puisse négliger les processus de collisions multiples au cours desquels le projectile interagit successivement avec plusieurs particules de la cible.

(2) Les particules incidentes et les particules diffusées n'interagissent pas entre elles. Il n'y a pas de *cohérence* entre les particules du faisceau ni entre les particules qui sortent de la cible.

(3) Le faisceau est *monoénergétique* et toutes les particules se déplacent dans la même direction.

Les deux premières hypothèses reviennent à supposer qu'une seule particule du faisceau interagit avec une seule particule de la cible. Les grands nombres de particules présentes dans le faisceau et dans la cible permettent de réaliser indépendamment un grand nombre de collisions quasiment simultanées. Toutes ces collisions permettent d'étudier le processus de manière statistique et d'accéder aux grandeurs probabilistes qui apparaissent habituellement en mécanique quantique. On peut interpréter l'expérience décrite comme un grand nombre d'expériences de collision entre les deux particules, dont certaines sont effectuées en parallèle.

La troisième hypothèse assure en plus que toutes ces expériences sont réalisées dans des conditions identiques. Remarquons cependant que cette hypothèse (pas plus d'ailleurs que les deux autres) ne peut être réalisée parfaitement. En effet, il n'est pas possible en pratique de réaliser un faisceau parfaitement monocinétique et où toutes les particules sont parfaitement alignées. Mais en plus l'existence d'états parfaitement monocinétiques serait en contradiction avec le principe d'incertitude de Heisenberg. Les états d'une particule qui sont réalisables physiquement sont décrits par des paquets d'onde. Ils correspondent à une distribution plus ou moins étroite de vitesses et de directions possibles (voir l'annexe 10F).

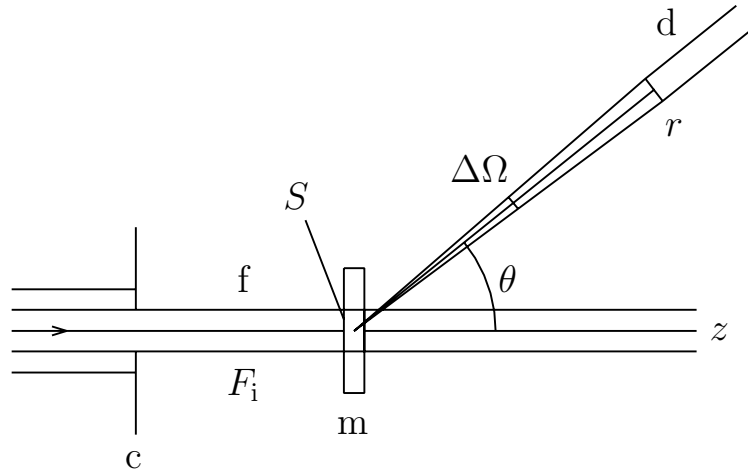


FIGURE 10.2 – Représentation schématique des grandeurs entrant dans la définition d’une section efficace.

### 10.2.2 Section efficace différentielle

Les conditions de chaque collision entre une particule du faisceau et une particule de la cible sont aléatoires. Nous supposons que le nombre de collisions est suffisamment important pour que les moyennes statistiques aient une bonne précision et puissent être comparées à la théorie de façon significative.

Précisons un peu les conditions de l’expérience de diffusion élastique (figure 10.2). Le faisceau (f), après être passé dans un collimateur (c), est dirigé dans une direction que nous choisissons comme axe  $z$ . Appelons  $F_i$  le *flux incident*, c’est-à-dire le nombre de particules qui traversent par unité de temps une surface unité perpendiculaire à l’axe  $z$ . Le flux  $F_i$  est donc le quotient du nombre  $I$  de particules qui traversent le collimateur par unité de temps, par l’aire  $S$  de l’ouverture de ce collimateur.

Les particules du faisceau traversent la cible mince (m) et certaines d’entre elles interagissent avec une des particules de la cible. Appelons  $N$  le nombre de particules qui se trouvent dans la zone utile de cette cible, où elles sont susceptibles d’entrer en interaction avec une particule du faisceau.

Le détecteur (d) est situé à une certaine distance  $r$  de la cible, hors de la trajectoire du faisceau. Il détecte les particules qui sont déviées dans une direction caractérisée par un angle moyen  $\theta$ . Comme l’ouverture du détecteur est finie, elle est vue depuis la cible sous un angle solide  $\Delta\Omega$ . Pour que l’angle  $\theta$  soit suffisamment bien défini, il faut que la zone utile de la cible soit petite devant la distance  $r$  du détecteur. Appelons  $\Delta n$  le nombre de particules qui *entrent* dans le détecteur par unité de temps<sup>2</sup>.

Le nombre de collisions possibles est proportionnel au flux incident  $F_i$  et au nombre de particules  $N$  de la zone utile de la cible. Le nombre de particules entrant dans le détecteur est donc proportionnel au produit  $NF_i$ . Appelons  $\Delta\sigma$  le coefficient de

2. En fait, on mesure évidemment le nombre  $\Delta Y$  de particules *défectées*. Ce nombre est plus petit que  $\Delta n$  et dépend de l’*efficacité*  $\epsilon$  du détecteur :  $\Delta Y = \epsilon\Delta n$ . Cette efficacité dépend du type de détecteur et des conditions expérimentales. Elle peut varier sur plusieurs ordres de grandeur.

proportionnalité

$$\Delta n = NF_i \Delta \sigma. \quad (10.1)$$

Ce coefficient a les dimensions d'une surface. Il est lui-même, comme  $\Delta n$ , proportionnel à l'angle solide  $\Delta \Omega$ . Nous pouvons donc écrire

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \frac{\Delta \sigma}{\Delta \Omega} = \frac{\Delta n}{NF_i \Delta \Omega}. \quad (10.2)$$

Si  $\Delta \Omega$  est suffisamment petit, cette dernière grandeur est peu sensible à la valeur précise des conditions expérimentales définies par  $N$ ,  $F_i$  et  $\Delta \Omega$ . Elle est caractéristique d'une collision entre une particule du faisceau et une particule de la cible. La grandeur  $d\sigma/d\Omega$  est appelée *section efficace différentielle* de la collision élastique dans la direction  $\Omega = (\theta, \varphi)$ . En fait, tout le dispositif expérimental possède une symétrie de révolution autour de l'axe  $z$ , la section efficace différentielle ne dépend donc que de  $\theta$ . Le mot "section" rappelle que cette grandeur a les dimensions d'une surface.

Le détecteur doit se trouver en dehors du trajet des particules du faisceau qui traversent la cible sans interagir. Sinon, il ne pourrait mesurer  $\Delta n$  correctement. Il n'est donc pas possible de mesurer la section efficace différentielle à de très petits angles.

### 10.2.3 Section efficace totale

La *section efficace totale* de diffusion élastique est donnée par

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = 2\pi \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin \theta d\theta \quad (10.3)$$

en tenant compte de la symétrie cylindrique autour de l'axe  $z$ . Cette grandeur n'existe que pour autant que l'intégrale converge. La section efficace totale peut être mesurée en dépit du fait que la section efficace différentielle  $d\sigma/d\Omega$  n'est pas connue aux petits angles quand le produit  $\sin \theta d\sigma/d\Omega$  peut être extrapolé pour  $\theta \rightarrow 0$ .

## 10.3 Etats stationnaires d'une particule libre

### 10.3.1 Hamiltonien et ECOG

L'hamiltonien d'une particule libre de masse  $m$  s'écrit

$$H_0 = \frac{p^2}{2m}. \quad (10.4)$$

Cet hamiltonien possède plusieurs ECOG différents. Le plus simple est

$$\{H_0, \mathbf{p}\} \equiv \{H_0, p_x, p_y, p_z\} \quad (10.5)$$

où  $\{\mathbf{p}\}$  est un ECOG minimal. Le potentiel nul est un potentiel central et on a donc comme au chapitre 1 un ECOG

$$\{H_0, L^2, L_z\}. \quad (10.6)$$

Ces deux ECOC sont incompatibles car certaines composantes de  $\mathbf{p}$  et de  $\mathbf{L}$  ne commutent pas les unes avec les autres. D'autres ECOC peuvent encore être construits. Ils correspondent en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  à des systèmes de coordonnées où l'opérateur laplacien est séparable. Par exemple,

$$\{H_0, L_z, p_z\}$$

est un ECOC qui correspond au système de coordonnées cylindriques tandis que (10.5) et (10.6) correspondent respectivement aux coordonnées cartésiennes et sphériques.

### 10.3.2 Ondes planes

Cherchons les kets propres de l'ECOC (10.5). Comme nous connaissons les états propres  $|\mathbf{k}\rangle$  (non physiques) de l'observable  $\mathbf{p}$  qui constitue l'ECOC minimal (§2.5.3), nous avons immédiatement

$$\mathbf{p}|\mathbf{k}\rangle = \hbar\mathbf{k}|\mathbf{k}\rangle \quad (10.7)$$

et

$$H_0|\mathbf{k}\rangle = E|\mathbf{k}\rangle, \quad (10.8)$$

où l'énergie est donnée par

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (10.9)$$

avec  $k > 0$ . On appelle  $\mathbf{k}$  le *vecteur d'onde* et  $k$  le *nombre d'onde*. Chaque valeur propre  $E$  est *infinitement dégénérée* puisque  $E$  ne dépend pas de la direction de  $\mathbf{k}$ .

En représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ , les états  $|\mathbf{k}\rangle$  correspondent aux *ondes planes* [éq. (2.71)]

$$\varphi_{0\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (10.10)$$

Rappelons qu'ils vérifient les relations d'orthogonalité

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (10.11)$$

et de fermeture

$$\int d\mathbf{k} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| = 1 \quad (10.12)$$

et qu'ils constituent donc une base.

### 10.3.3 Ondes sphériques libres

D'après le chapitre 1, les états propres  $|klm\rangle$  communs aux opérateurs de l'ECOC (10.6) vérifient

$$L^2|klm\rangle = l(l+1)|klm\rangle, \quad (10.13)$$

$$L_z|klm\rangle = m|klm\rangle, \quad (10.14)$$

$$H_0|klm\rangle = E|klm\rangle, \quad (10.15)$$

où l'énergie est aussi donnée par (10.9).

Les fonctions d'onde (non physiques) correspondantes ont la forme

$$\langle \mathbf{r} | klm \rangle = R_{kl}^{(0)}(r) Y_l^m(\Omega) \quad (10.16)$$

où l'indice (0) rappelle que le potentiel est nul. D'après (1.35) et (10.9), la fonction radiale  $R_{kl}^{(0)}(r)$  vérifie l'équation

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right) R_{kl}^{(0)}(r) = 0 \quad (10.17)$$

et la fonction  $u_{kl}^{(0)}(r) = r R_{kl}^{(0)}(r)$  est solution de

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right) u_{kl}^{(0)}(r) = 0. \quad (10.18)$$

A un changement d'échelle près, (10.17) est une *équation de Bessel sphérique* dont les propriétés sont résumées à l'annexe 10B. Sa solution générale est

$$R_{kl}^{(0)}(r) = A j_l(kr) + B n_l(kr). \quad (10.19)$$

Comme, quel que soit  $l$ , les fonctions  $n_l$  ne sont pas bornées à l'origine [éq. 10B.16)], on choisit  $B = 0$ . Nous définissons selon l'annexe 10C les *ondes sphériques*

$$R_{kl}^{(0)}(r) = k \sqrt{\frac{2}{\pi}} j_l(kr) \quad (10.20)$$

de telle façon que les états  $|klm\rangle$  vérifient les relations [éq. (10C.1)]

$$\langle klm | k'l'm' \rangle = \delta(k - k') \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (10.21)$$

et donc, puisque  $H_0$  est une observable,

$$\int_0^\infty dk \sum_{l=0}^\infty \sum_{m=-l}^l |klm\rangle \langle klm| = 1. \quad (10.22)$$

L'énergie  $E$  donnée par (10.9) est infiniment dégénérée puisqu'elle ne dépend pas de  $l$  et  $m$  mais ici sa dégénérescence est dénombrable alors qu'elle ne l'est pas dans le cas des ondes planes.

### 10.3.4 Développement d'une onde plane en ondes sphériques libres

Aux deux paragraphes précédents, nous avons construit les fonctions propres d'une particule libre de deux manières différentes. Lorsque l'axe  $z$  est orienté suivant  $\mathbf{k}$ , ces deux types de solutions sont reliées par la formule

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^\infty (2l+1) i^l P_l(\cos \theta) j_l(kr) \quad (10.23)$$

qui est démontrée à l'annexe 10D. Cette relation est utile pour la méthode des déphasages (§10.6).

La formule (10.23) fait apparaître l'angle  $\theta$  entre  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{r}$ . On peut en déduire l'expression plus générale

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l Y_l^{m*}(\Omega_k) Y_l^m(\Omega) j_l(kr), \quad (10.24)$$

où  $\Omega_k$  représente la direction du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  (voir l'annexe 10D).

## 10.4 Etats stationnaires de diffusion

### 10.4.1 Hypothèses sur le potentiel

Dans ce paragraphe, nous allons introduire des solutions d'énergie positive de l'équation de Schrödinger, qui ont un comportement asymptotique bien précis. D'après les postulats, ces solutions, qui ne sont pas de carré sommable, ne sont pas physiques (annexe 10E). Une théorie rigoureuse des collisions ne peut utiliser que des états physiques. Nous devrions donc étudier la diffusion de paquets d'onde par un potentiel central et en déduire une méthode de calcul d'une section efficace comparable à l'expérience. Cette théorie rigoureuse existe mais demande des développements qu'il n'est pas possible de présenter brièvement. Quelques principes sont cependant décrits à l'annexe 10F.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons travailler directement avec des états non physiques et même fournir une interprétation approximative de ces états. Cette méthode conduit aux mêmes résultats qu'une théorie rigoureuse. On peut même démontrer qu'elle est une très bonne approximation de cette théorie rigoureuse. Nous allons profiter de ce fait pour établir les principaux résultats d'une manière relativement simple.

Pour qu'une diffusion soit possible, il faut évidemment que le potentiel ne soit pas confinant. Nous choisissons l'origine des énergies de façon que ce potentiel s'annule à l'infini. Nous supposons que ce potentiel tend vers zéro plus rapidement que  $1/r^2$ ,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r^2 V(\mathbf{r}) = 0. \quad (10.25)$$

Cette hypothèse assez forte a pour conséquence, comme nous le verrons ci-dessous, que les solutions d'énergie positive de l'équation de Schrödinger se comportent asymptotiquement comme des solutions de l'hamiltonien  $H_0$  d'une particule libre. Grâce à (10.25), le potentiel  $V(\mathbf{r})$  est asymptotiquement négligeable devant les termes centrifuges  $l(l+1)/r^2$ .

L'hypothèse (10.25) a cependant un inconvénient majeur : elle exclut d'appliquer les résultats obtenus à toute collision entre particules chargées. Dans ce cas, l'interaction se comporte asymptotiquement en  $1/r$ , en contradiction avec l'hypothèse. Nous verrons sans démonstration à l'annexe 10G comment adapter les formules obtenues à ce cas plus général.

## 10.4.2 Définition

L'hamiltonien

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (10.26)$$

comporte un potentiel qui vérifie la condition (10.25). Nous nous intéressons à une énergie positive

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (10.27)$$

avec  $k > 0$ . On appelle *état stationnaire de diffusion*  $|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle$  un état propre de  $H$ ,

$$H|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle = E|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle, \quad (10.28)$$

tel que la fonction d'onde correspondante  $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle$  soit *bornée* en tout point et possède le comportement asymptotique

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} (2\pi)^{-3/2} \left( e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + f_k(\Omega) \frac{e^{ikr}}{r} \right). \quad (10.29)$$

Le premier terme du membre de droite de (10.29) n'est rien d'autre que l'onde plane (10.10) correspondant à l'état propre  $|\varphi_{0\mathbf{k}}\rangle$  de  $H_0$ . Le ket  $|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle$  n'est donc pas physique. L'indice  $\mathbf{k}$  de  $|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle$  définit l'énergie  $E$  ainsi que la direction associée à la forme asymptotique (10.29). Le deuxième terme représente une onde sphérique. Ces états vérifient les relations d'orthogonalité et de normalisation

$$\langle \varphi_{\mathbf{k}} | \varphi_{\mathbf{k}'} \rangle = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (10.30)$$

Avec les états liés de  $H$ , ils vérifient une relation de fermeture

$$\sum_{n_r l m} |n_r l m\rangle \langle n_r l m| + \int d\mathbf{k} |\varphi_{\mathbf{k}}\rangle \langle \varphi_{\mathbf{k}}| = 1 \quad (10.31)$$

et des relations d'orthogonalité  $\langle n_r l m | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle = 0$  (annexe 10E).

La fonction  $f_k(\Omega)$  apparaissant dans (10.29) dépend de l'angle entre  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{r}$  et de  $k$  (c'est-à-dire de l'énergie). Elle est bien définie car nous verrons au §10.5.2 que  $|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle$  est unique pour un  $\mathbf{k}$  donné. Elle est appelée *amplitude de diffusion* et on la calcule en recherchant la forme asymptotique de  $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . C'est même le seul élément de cette forme asymptotique qui puisse dépendre de la définition précise du potentiel  $V(\mathbf{r})$ , puisque les autres composantes ne dépendent que de  $\mathbf{k}$ . Cette amplitude est évidemment nulle si  $V$  est nul.

Quand nous choisissons l'axe  $z$  dans la direction de  $\mathbf{k}$ , (10.29) s'écrit

$$\varphi_{k\mathbf{1}_z}(\mathbf{r}) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} (2\pi)^{-3/2} \left( e^{ikz} + f_k(\Omega) \frac{e^{ikr}}{r} \right). \quad (10.32)$$

L'amplitude de diffusion devient  $f_k(\Omega) \equiv f_k(\theta)$  qui dépend de la colatitude  $\theta$  du vecteur  $\mathbf{r}$  mais pas de l'angle  $\varphi$  à cause de la symétrie cylindrique de la collision. Il nous reste



à vérifier que le comportement asymptotique (10.32) est compatible avec l'équation de Schrödinger. Pour cela, il faut que chacun des deux termes soit approximativement fonction propre de  $H_0$ . D'après (10.8) et (10.10), c'est évident pour le premier terme. Calculons le laplacien du deuxième terme avec (1.18),

$$\begin{aligned}\Delta f_k(\Omega) \frac{e^{ikr}}{r} &= f_k(\Omega) \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} e^{ikr} - \frac{e^{ikr}}{r^3} L^2 f_k(\Omega) \\ &= -k^2 f_k(\Omega) \frac{e^{ikr}}{r} + O\left(\frac{1}{r^3}\right).\end{aligned}$$

On a donc

$$(\Delta + k^2) f_k(\Omega) \frac{e^{ikr}}{r} = o\left(\frac{1}{r^2}\right)$$

comme souhaité.

### 10.4.3 Interprétation physique approximative

Pour associer un sens physique à  $|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle$ , nous allons utiliser la notion de courant de probabilité vue au §3.4.3. Pour une fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r})$ , rappelons la définition (3.23) du courant,

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{1}{m} \text{Re}[\psi^*(\mathbf{r}) \mathbf{p} \psi(\mathbf{r})].$$

Nous allons appliquer cette définition à chacun des deux termes du comportement asymptotique (10.29).

Pour l'onde plane, on obtient le *courant incident*

$$\mathbf{J}_i(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3} \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} = (2\pi)^{-3} \mathbf{v} \quad (10.33)$$

où  $\mathbf{v}$  est la vitesse de la particule. Comme l'état n'est pas de carré sommable, le facteur de normalisation n'a pas de sens physique. Le point important est que  $\mathbf{J}_i$  est proportionnel à  $\mathbf{v}$ . Le courant incident suit la direction du faisceau et est proportionnel à sa vitesse.

Pour l'onde sphérique, utilisons l'expression du gradient en coordonnées sphériques

$$\nabla = \mathbf{1}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{1}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{1}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (10.34)$$

qui conduit à l'expression du *courant diffusé*

$$\mathbf{J}_d(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3} v |f_k(\Omega)|^2 \frac{\mathbf{1}_r}{r^2} + O\left(\frac{1}{r^3}\right). \quad (10.35)$$

Asymptotiquement, ce courant est purement radial et *dirigé vers l'extérieur*. L'onde correspondante est appelée une onde sphérique *sortante*, tandis qu'une onde de la forme  $e^{-ikr}/r$  serait appelée onde *entrante* car son courant a le signe opposé. La formule (10.35) montre que  $J_d$  est aussi proportionnel à  $v$  mais avec une modulation  $|f_k(\Omega)|^2$

qui dépend de la direction angulaire. De plus,  $J_d$  décroît comme  $r^{-2}$  : le produit de  $J_d$  par l'aire de la sphère de rayon  $r$  est constant.

Dans (10.33) et (10.35), nous avons calculé le courant associé à chacun des termes de (10.29) pris séparément. De façon plus rigoureuse, il faut calculer le courant  $\mathbf{J}(\mathbf{r})$  associé à l'ensemble de l'expression (10.29). Ce courant diffère de  $\mathbf{J}_i + \mathbf{J}_d$  par des termes d'interférence. Le terme d'interférence comporte un facteur oscillant proportionnel à

$$\operatorname{Re} f_k(\Omega) e^{i(kr - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}.$$

La moyenne de ce terme est quasiment nulle sur des distances  $\Delta r$  *macroscopiques* ( $\Delta r \gg k^{-1}$ ) pour autant que  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$  diffère de  $kr$ . Les effets d'interférence ne sont donc pas mesurables par le détecteur : ils sont négligeables en moyenne, sauf pour  $\theta = 0$  c'est-à-dire dans l'axe du faisceau au delà de la cible.

#### 10.4.4 Section efficace différentielle théorique

Pour déterminer la section efficace à partir de l'équation de Schrödinger, nous faisons l'hypothèse que le flux de particules incidentes dans le faisceau est proportionnel au courant de probabilité incident  $J_i$ ,

$$F_i = C J_i. \quad (10.36)$$

Cette hypothèse revient à considérer la fonction d'onde stationnaire de diffusion  $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  comme représentant physiquement un grand nombre de particules ! Ceci nous éloigne fort des postulats où chaque fonction d'onde de carré sommable représente un état d'une particule et les autres fonctions n'ont pas de sens physique. Néanmoins, la formule (10.36) va nous conduire rapidement à la formule rigoureuse de la section efficace. La constante  $C$  permet de compenser le caractère arbitraire de la normalisation de  $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  et de tenir compte de la différence de dimensions entre  $F_i$  et  $J_i$ .

Le nombre de particules  $dn$  entrant dans le détecteur par unité de temps est égal au flux  $F_d$  de particules à l'entrée du détecteur multiplié par l'aire  $dS$  de son ouverture. De façon cohérente avec (10.36), nous supposons que  $F_d$  est proportionnel à  $J_d$ ,

$$F_d = C J_d, \quad (10.37)$$

avec la même constante de proportionnalité  $C$ . On a donc

$$dn = F_d dS = C J_d r^2 d\Omega. \quad (10.38)$$

Appliquons la définition (10.2) de la section efficace à la diffusion par un potentiel ( $N = 1$ ). Avec (10.33), (10.35), (10.36) et (10.38), on obtient l'importante formule

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_k(\Omega)|^2. \quad (10.39)$$

La section efficace différentielle élastique ne dépend que de l'amplitude de diffusion qui reflète, elle, les propriétés du potentiel. Le calcul de l'amplitude de diffusion devient donc le principal problème qu'il convient de résoudre pour se comparer à l'expérience.

## 10.5 Développement et approximation de Born

### 10.5.1 Principe

Une première méthode pour calculer l'amplitude de diffusion  $f_k$  est basée sur un principe analogue à celui de la méthode des perturbations. Nous allons supposer que le potentiel  $V(r)$  est, dans un certain sens, petit et nous allons rechercher une solution sous forme de série basée sur les puissances du potentiel.

Pour mettre en oeuvre cette méthode due à Born, nous allons remplacer l'équation de Schrödinger et les conditions aux limites qui définissent les états stationnaires de diffusion par une équation intégrale. L'avantage de cette façon de procéder est que cette équation intégrale a une solution unique qui satisfait automatiquement le comportement asymptotique souhaité. De plus, les équations intégrales se prêtent bien à une résolution par itération qui nous fournira le développement cherché.

Le premier terme de ce développement est l'*approximation de Born au premier ordre*, ou *approximation de Born*, de l'amplitude de diffusion. Ce résultat est d'une grande simplicité car il ne comporte qu'une transformée intégrale du potentiel. Il faudra néanmoins préciser le domaine de validité de cette approximation.

### 10.5.2 Equation intégrale de la diffusion

Choisissons  $\hbar = 2m = 1$  et écrivons l'équation de Schrödinger (10.28) avec (10.26) et (10.27) sous la forme

$$(\Delta + k^2)\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (10.40)$$

L'équation (10.40) est écrite sous une forme permettant une analogie avec la résolution d'une équation non homogène à partir des solutions de l'équation homogène correspondante. Formellement,  $V(\mathbf{r})\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  peut être considéré comme un second membre ajouté à l'équation homogène

$$(\Delta + k^2)\varphi_{0\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0. \quad (10.41)$$

Dans ce système d'unités, (10.41) n'est rien d'autre que l'équation (10.8) d'une particule libre. Ses solutions sont les ondes planes  $\varphi_{0\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  [éq. (10.10)].

Pour "résoudre" formellement l'équation (10.40), nous sommes la solution  $\varphi_{0\mathbf{k}}$  de l'équation homogène (10.41) et une "solution" de (10.40) calculée avec la fonction de Green  $\mathcal{G}_+$  de l'opérateur  $\Delta + k^2$  d'une particule libre

$$(\Delta + k^2)\mathcal{G}_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (10.42)$$

On obtient ainsi l'*équation intégrale de la diffusion*

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varphi_{0\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \mathcal{G}_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \quad (10.43)$$

dont les solutions  $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  sont les états stationnaires de diffusion. Cette équation présente l'avantage sur (10.40) de posséder une solution unique. Montrons que cette solution

vérifie l'équation de Schrödinger (10.40). En utilisant (10.41) puis (10.42), on obtient successivement

$$\begin{aligned}(\Delta + k^2)\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= (\Delta + k^2) \int d\mathbf{r}' \mathcal{G}_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \\ &= \int d\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \\ &= V(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).\end{aligned}$$

Il nous reste à établir l'expression de la fonction de Green et à vérifier que la forme asymptotique correspond bien à (10.29).

### 10.5.3 Fonction de Green d'une particule libre

Une *fonction de Green d'une particule libre* est une solution de l'équation

$$(\Delta + k^2)\mathcal{G}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}). \quad (10.44)$$

L'équation (10.44) possède les deux solutions

$$\mathcal{G}_{\pm}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ikr}}{r}. \quad (10.45)$$

En effet, calculons le laplacien de ces fonctions en utilisant la propriété

$$\Delta \left( -\frac{1}{4\pi r} \right) = \delta(\mathbf{r}) \quad (10.46)$$

qui se démontre à partir de la définition de la fonction de Dirac. Avec (10.34) et (1.19), on obtient

$$\begin{aligned}\Delta \mathcal{G}_{\pm}(\mathbf{r}) &= e^{\pm ikr} \delta(\mathbf{r}) + 2\nabla e^{\pm ikr} \cdot \nabla \left( -\frac{1}{4\pi r} \right) - \frac{1}{4\pi r} \Delta e^{\pm ikr} \\ &= \delta(\mathbf{r}) - \frac{1}{4\pi} \left( \mp \frac{2ik}{r^2} - \frac{k^2}{r} \pm \frac{2ik}{r^2} \right) e^{\pm ikr} \\ &= \delta(\mathbf{r}) - k^2 \mathcal{G}_{\pm}(\mathbf{r})\end{aligned}$$

en accord avec (10.44).

### 10.5.4 Amplitude de diffusion formelle

Etudions le comportement asymptotique des solutions de (10.43). Quand  $r$  est suffisamment grand ( $r \gg r'$ ), on a

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = r \left( 1 - \frac{2}{r^2} \mathbf{r} \cdot \mathbf{r}' + \frac{r'^2}{r^2} \right)^{1/2} = r - \frac{1}{r} \mathbf{r} \cdot \mathbf{r}' + O\left(\frac{1}{r}\right)$$

et donc

$$\mathcal{G}_{\pm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ikr}}{r} e^{\mp ik \mathbf{1}_r \cdot \mathbf{r}'} + O\left(\frac{1}{r^2}\right).$$

Posons

$$\mathbf{k}' = k\mathbf{1}_r.$$

Ce vecteur est orienté dans la direction  $\Omega$ . En choisissant  $\mathcal{G}_+$  dans (10.43), on obtient la bonne forme asymptotique

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \varphi_{0\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

qui correspond à (10.29) avec

$$f_k(\Omega) = -\sqrt{\frac{\pi}{2}} \int e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'.$$

Cette expression peut encore s'écrire sous la forme

$$f_k(\Omega) = -2\pi^2 \langle \varphi_{0\mathbf{k}'} | V | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle. \quad (10.47)$$

Malheureusement, cette expression de l'amplitude de diffusion n'est que formelle puisqu'elle dépend de l'état stationnaire de diffusion  $|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle$  pour lequel nous n'avons pas encore de méthode de calcul.

### 10.5.5 Développement de Born

Transposons l'équation intégrale (10.43) dans l'espace des états. Soit  $G_+$  l'opérateur correspondant à la fonction de Green en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ ,

$$\mathcal{G}_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \langle \mathbf{r} | G_+ | \mathbf{r}' \rangle. \quad (10.48)$$

Cet opérateur n'est pas hermitique. De même, le potentiel  $V(\mathbf{r})$  correspond à un opérateur, que nous noterons également  $V$ , défini par

$$V(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \langle \mathbf{r} | V | \mathbf{r}' \rangle. \quad (10.49)$$

Rappelons qu'un potentiel qui vérifie (10.49) est dit *local* (§3.4.1). On peut simplifier (10.43) écrit sous la forme

$$\langle \mathbf{r} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle = \langle \mathbf{r} | \varphi_{0\mathbf{k}} \rangle + \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \langle \mathbf{r} | G_+ | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | V | \mathbf{r}'' \rangle \langle \mathbf{r}'' | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle$$

en utilisant deux fois la relation de fermeture (2.65),

$$\langle \mathbf{r} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle = \langle \mathbf{r} | \varphi_{0\mathbf{k}} \rangle + \int d\mathbf{r}' \langle \mathbf{r} | G_+ | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | V | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle = \langle \mathbf{r} | \varphi_{0\mathbf{k}} \rangle + \langle \mathbf{r} | G_+ V | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle,$$

ce qui donne l'équation intégrale de la diffusion dans l'espace des états,

$$|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle = |\varphi_{0\mathbf{k}}\rangle + G_+ V |\varphi_{\mathbf{k}}\rangle. \quad (10.50)$$

Cette équation peut être résolue par itération en remplaçant  $|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle$  dans le membre de droite par toute l'expression (10.50)

$$|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle = |\varphi_{0\mathbf{k}}\rangle + G_+ V |\varphi_{0\mathbf{k}}\rangle + G_+ V G_+ V |\varphi_{\mathbf{k}}\rangle.$$

En itérant, il vient

$$|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle = |\varphi_{0\mathbf{k}}\rangle + G_+V|\varphi_{0\mathbf{k}}\rangle + G_+VG_+V|\varphi_{0\mathbf{k}}\rangle + G_+VG_+VG_+V|\varphi_{0\mathbf{k}}\rangle + \dots \quad (10.51)$$

Ce développement dû à Born donne une expression explicite de  $|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle$ . En représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ , chaque terme correspond à autant d'intégrales qu'il y a d'opérateurs  $G_+$ .

Le développement (10.51) permet de calculer l'amplitude de diffusion

$$f_k(\Omega) = -2\pi^2(\langle\varphi_{0\mathbf{k}'}|V|\varphi_{0\mathbf{k}}\rangle + \langle\varphi_{0\mathbf{k}'}|VG_+V|\varphi_{0\mathbf{k}}\rangle + \langle\varphi_{0\mathbf{k}'}|VG_+VG_+V|\varphi_{0\mathbf{k}}\rangle + \dots). \quad (10.52)$$

Le premier terme de ce développement contient  $V$  mais pas  $G_+$ . Les termes suivants sont de plus en plus compliqués.

### 10.5.6 Approximation de Born

L'amplitude de diffusion à l'approximation de Born est donnée par le premier terme de (10.52),

$$f_B(\Omega) = -2\pi^2\langle\varphi_{0\mathbf{k}'}|V|\varphi_{0\mathbf{k}}\rangle. \quad (10.53)$$

Introduisons le *vecteur d'onde transféré*

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' \quad (10.54)$$

qu'on appelle aussi *impulsion transférée* quand  $\hbar = 1$ . Avec (10.10), l'amplitude de diffusion de Born est donnée par l'intégrale

$$\begin{aligned} f_B(\Omega) &= -\frac{1}{4\pi} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= -\sqrt{\frac{\pi}{2}} \mathcal{V}(\mathbf{q}), \end{aligned} \quad (10.55)$$

où

$$\mathcal{V}(\mathbf{q}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (10.56)$$

est la transformée de Fourier de  $V(\mathbf{r})$ .

La section efficace de Born s'écrit

$$\frac{d\sigma_B}{d\Omega} = \frac{\pi}{2} |\mathcal{V}(\mathbf{q})|^2. \quad (10.57)$$

Sachant que  $\sigma_B$  a les dimensions d'une surface et  $\mathcal{V}(\mathbf{q})$  les dimensions d'une énergie multipliée par un volume, on peut redimensionner (10.57) sous la forme

$$\frac{d\sigma_B}{d\Omega} = 2\pi \frac{m^2}{\hbar^4} |\mathcal{V}(\mathbf{q})|^2. \quad (10.58)$$

La section efficace de Born possède la propriété remarquable de ne dépendre que de la différence  $\mathbf{q}$  des vecteurs d'onde initial et final. Comme le montre la figure 10.3, la norme de ce vecteur est

$$q = 2k \sin \frac{\theta}{2} \quad (10.59)$$

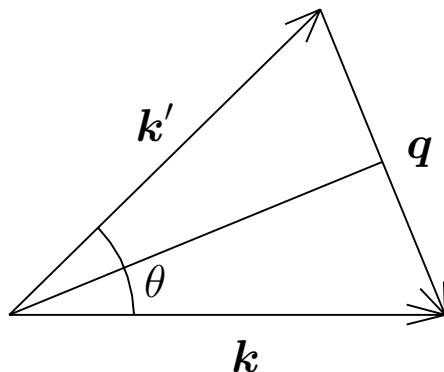


FIGURE 10.3 – Définition du vecteur d'onde transféré  $\mathbf{q}$ .

puisque  $k' = k$ .

Quand le potentiel est central, l'intégration sur les angles dans (10.56) peut être effectuée simplement. En utilisant le développement (10.24) pour  $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$  et la relation

$$\int Y_l^m(\Omega)d\Omega = \sqrt{4\pi} \int Y_l^m(\Omega)Y_0^0(\Omega)d\Omega = \sqrt{4\pi}\delta_{l0}\delta_{m0}$$

déduite de (1.23) et de  $Y_0^0(\Omega) = (4\pi)^{-1/2}$ , on obtient

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(\mathbf{q}) &= 2^{3/2} \sum_{lm} i^l Y_l^{m*}(\Omega_q) \delta_{l0} \delta_{m0} \int_0^\infty j_l(qr) V(r) r^2 dr \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sin qr}{qr} V(r) r^2 dr \end{aligned}$$

avec l'expression (10B.11) pour  $j_0$ . L'amplitude de Born devient donc

$$F_B(q) := f_B(\Omega) = -\frac{1}{q} \int_0^\infty \sin qr V(r) r dr. \quad (10.60)$$

Cette expression ne dépend que de la norme de  $q$  et donc du produit de  $k$  et de  $\sin \theta/2$  suivant (10.59). La section efficace différentielle (10.57),

$$\frac{d\sigma_B}{d\Omega} = |F_B(q)|^2, \quad (10.61)$$

ne dépend que de la norme  $q$  de l'impulsion transférée.

La section efficace totale est donnée par (10.3),

$$\begin{aligned} \sigma_B &= 2\pi \int_0^\pi |F_B(q)|^2 \sin \theta d\theta \\ &= \frac{2\pi}{k^2} \int_0^{2k} |F_B(q)|^2 q dq \end{aligned} \quad (10.62)$$

en passant de la variable  $\theta$  à la variable  $q$ . Cette dernière expression montre qu'à haute énergie, la section efficace de Born est inversement proportionnelle à l'énergie quand l'intégrale existe et tend vers une limite finie.

## 10.5.7 Validité de l'approximation de Born

L'approximation de Born est d'une grande simplicité. Encore faut-il connaître les circonstances dans lesquelles elle donne un résultat suffisamment précis. Pour tenter d'estimer son domaine de validité, nous allons examiner qualitativement les conditions pour lesquelles le deuxième terme du développement de Born d'un état stationnaire de diffusion est assez petit pour pouvoir être négligé devant le premier.

Le deuxième terme de (10.51) s'écrit en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  sous la forme

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{r} | G_+ V | \varphi_{0\mathbf{k}} \rangle &= -\frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r}' \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \varphi_{0\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \\ &= -\frac{1}{4\pi} \varphi_{0\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}'' \frac{1}{r''} V(\mathbf{r} + \mathbf{r}'') e^{i(kr'' + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'')},\end{aligned}$$

où nous avons posé  $\mathbf{r}'' = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$  et utilisé deux fois l'expression (10.10) de  $\varphi_{0\mathbf{k}}$ . Ce terme sera négligeable devant  $\varphi_{0\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  si l'intégrale sur  $\mathbf{r}''$  est assez petite. Cette condition sera réalisée dans deux cas.

1. Si  $V$  est "petit",

$$\frac{2ma^2}{\hbar^2} V \ll 1, \quad (10.63)$$

où  $a$  est une unité de longueur typique du potentiel.

2. Si  $E$  est "grand"

$$\frac{2ma^2}{\hbar^2} E \gg 1, \quad (10.64)$$

En effet, le facteur  $e^{i(kr'' + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'')}$  peut osciller assez rapidement pour que l'intégrale soit petite. Dans la région de l'espace où le potentiel n'est pas négligeable ( $\mathbf{r}'' \approx -\mathbf{r}$ ), on a

$$kr'' + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'' \approx kr - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = kr(1 - \cos \theta).$$

Cette expression peut toujours devenir grande si  $k$  est suffisamment grand, c'est-à-dire à haute énergie,

$$ka \gg 1 \quad (10.65)$$

ou (10.64), sauf aux angles trop proches de zéro.

L'approximation de Born finit toujours par devenir valable à suffisamment haute énergie mais il peut arriver qu'un traitement non relativiste comme celui-ci ne soit plus valable à ces hautes énergies.

## 10.6 Méthode des déphasages

### 10.6.1 Principe

L'approximation de Born suppose que le potentiel soit suffisamment faible ou que l'énergie soit élevée mais n'est pas restreinte à une symétrie particulière du potentiel.



Dans le cas d'un potentiel *central*  $V(r)$ , le problème possède un ECOC

$$\{H, L^2, L_z\}. \quad (10.66)$$

Il est possible de séparer le mouvement angulaire du mouvement radial et de résoudre l'équation de Schrödinger radiale associée à chaque moment cinétique orbital  $l$ .

La méthode des déphasages permet de calculer les fonctions stationnaires de diffusion à partir d'un développement sur la base des fonctions propres communes à l'ECOC (10.66), appelées *ondes partielles*. L'amplitude de diffusion qui apparaît dans la forme asymptotique des fonctions de diffusion ne dépend que de la forme asymptotique des ondes partielles. En vertu de la condition (10.25) sur le potentiel, la forme asymptotique des fonctions d'onde radiales est la même que celle de la solution générale de l'équation de Schrödinger d'une particule libre, que l'on peut trouver à partir de (10.19). Cette forme asymptotique contient donc deux constantes qui peuvent être remplacées par une constante de normalisation sans intérêt physique et par un *déphasage* de l'oscillation radiale. L'amplitude de diffusion, et donc la section efficace, ne dépendent que des déphasages.

Les principales difficultés de la méthode des déphasages sont la résolution de chaque équation radiale et la présence d'une série d'indice  $l$  dans l'expression de l'amplitude de diffusion. Nous allons voir au §10.6.5 que le nombre de termes significatifs de cette série augmente avec l'énergie, ce qui fait que la méthode des déphasages est en général utilisée à des énergies assez basses pour que la série puisse être approchée par un nombre raisonnable de termes. Contrairement à l'approximation de Born, c'est donc essentiellement une méthode utile à basse énergie.

## 10.6.2 Solutions de l'équation radiale

Pour pouvoir calculer les déphasages, il faut commencer par résoudre l'équation radiale pour toute énergie positive. Comme on peut rarement calculer ses solutions analytiques de façon exacte, il faut en général recourir à des méthodes d'approximation ou à des méthodes numériques. Dans ces méthodes, la solution est souvent obtenue en résolvant l'équation radiale (1.37) à partir de l'origine avec la condition initiale (1.39),

$$u_{kl}(0) = 0. \quad (10.67)$$

Les aspects numériques du problème ne seront pas abordés ici. Nous *supposons* que les fonctions  $u_{kl}$  sont connues. Un exemple d'onde radiale libre est présenté en trait plein sur la figure 10.4.

Les fonctions propres d'énergie positive de l'ECOC (10.66) peuvent s'écrire sous la forme

$$\psi_{klm}(\mathbf{r}) = r^{-1}u_{kl}(r)Y_l^m(\Omega) \quad (10.68)$$

avec  $E = k^2$  et  $k > 0$  dans les unités  $\hbar = 2m = 1$ . Les fonctions  $u_{kl}(r)$  sont les solutions *réelles* et *bornées* de l'équation

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) + k^2 \right) u_{kl}(r) = 0. \quad (10.69)$$

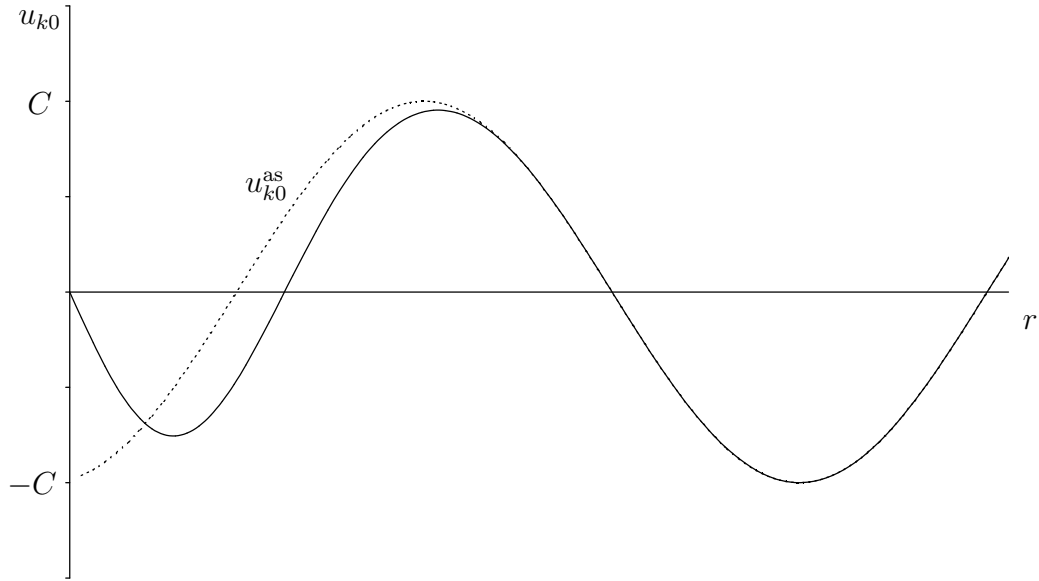


FIGURE 10.4 – Détermination du déphasage : fonction d'onde de collision  $u_{k0}$  de l'onde  $s$  (trait plein) et forme asymptotique  $u_{k0}^{\text{as}} = C \sin(kr + \delta_0)$  (trait pointillé).

Pour chaque valeur de  $l$  et de  $k$ , cette solution est unique à un facteur multiplicatif près.

Puisque les fonctions  $u_{kl}$  sont connues, nous pouvons étudier leur comportement asymptotique  $u_{kl}^{\text{as}}$ ,

$$u_{kl}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} u_{kl}^{\text{as}}(r).$$

D'après la condition (10.25),  $u_{kl}^{\text{as}}$  est solution de l'équation asymptotique

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right) u_{kl}^{\text{as}}(r) = 0$$

qui n'est rien d'autre que l'équation (10.18) d'une particule libre. Suivant (10.19), on a donc

$$u_{kl}^{\text{as}}(r) = A \hat{j}_l(kr) + B \hat{n}_l(kr),$$

en utilisant les fonctions  $\hat{j}_l(x) = x j_l(x)$  et  $\hat{n}_l(x) = x n_l(x)$  (voir l'annexe 10B). Les constantes réelles  $A$  et  $B$  ne sont pas arbitraires puisque  $u_{kl}$  est fixé. Remarquons aussi qu'il n'y a pas de raison que  $B$  soit obligatoirement nul puisque  $u_{kl}^{\text{as}}(r)$  n'est pas une approximation de  $u_{kl}(r)$  au voisinage de l'origine. Puisque  $r$  tend vers l'infini, les formes asymptotiques (10B.25) et (10B.26) de  $\hat{j}_l$  et  $\hat{n}_l$  permettent d'écrire

$$u_{kl}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi) + B \cos(kr - \frac{1}{2}l\pi).$$

Sans perte de généralité, nous pouvons poser

$$\begin{aligned} A &= C \cos \delta_l, \\ B &= C \sin \delta_l, \end{aligned} \tag{10.70}$$

où  $C$  et  $\delta_l$  sont aussi réels. On obtient ainsi

$$u_{kl}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} C \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l). \quad (10.71)$$

La constante  $\delta_l$  est une caractéristique intrinsèque de la solution. Elle est appelée *déphasage* et est une fonction de  $k$  et donc de l'énergie. La constante  $C$  dépend du choix arbitraire de la normalisation de  $u_{kl}$ . Différents choix, réels ou même complexes, peuvent être utiles (§10.6.7 et annexe 10E). La détermination de ces constantes est illustrée par la figure 10.4. L'expression (10.71) (tirets) est ajustée à la forme asymptotique de la solution exacte  $u_{kl}$  et donne  $\delta_l$  et  $C$ .

Le comportement asymptotique (10.71) de la fonction réelle  $u_{kl}$  peut encore être écrit avec  $C = 1$  sous la forme

$$u_{kl}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{e^{-i\delta_l}}{2i} \left( e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi + 2\delta_l)} - e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} \right). \quad (10.72)$$

S'il n'y avait pas de potentiel ( $V = 0$ ), le coefficient  $B$  serait nul et  $\delta_l$  serait également nul. Le comportement asymptotique serait

$$u_{kl}^{(0)}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{2i} \left( e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} - e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} \right).$$

Comme le facteur de phase  $e^{-i\delta_l}$  dans (10.72) est sans importance physique, on voit que des ondes entrantes identiques donnent des ondes sortantes différentes. A cause du potentiel, l'onde sortante de  $u_{kl}$  est *déphasée* de  $2\delta_l$  par rapport à celle de  $u_{kl}^{(0)}$  dans la forme asymptotique de  $u_{kl}$ . Remarquons que l'amplitude de l'onde sortante ne change pas, en accord avec le fait que le courant de probabilité entrant doit être égal au courant de probabilité sortant, qu'il y ait ou non un potentiel.

### 10.6.3 Amplitude de diffusion

Avec les états liés, les ondes partielles constituent une base de l'espace des états puisque  $H$  est une observable. Nous allons développer les états stationnaires de diffusion sur cette base. Comme ce sont des états propres de  $H$  d'énergie  $k^2$ , seules les ondes partielles de même énergie apparaissent dans le développement. De plus, comme le faisceau possède une symétrie cylindrique autour de l'axe  $z$  et que le potentiel possède la symétrie sphérique, les états de diffusion sont des états propres de  $L_z$  avec la valeur propre 0. On peut donc utiliser le développement en ondes partielles

$$(2\pi)^{3/2} \varphi_{k\mathbf{1}_z}(\mathbf{r}) = \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} c_l u_{kl}(r) Y_l^0(\Omega). \quad (10.73)$$

Nous allons calculer les coefficients  $c_l$  en comparant les formes asymptotiques des deux membres de (10.73). Nous savons que la forme asymptotique du membre de gauche est [éq. (10.32)]

$$\begin{aligned} (2\pi)^{3/2} \varphi_{k\mathbf{1}_z}(\mathbf{r}) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{ikz} + f_k(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \\ &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l P_l(\cos \theta) \frac{1}{2ikr} \left( e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} - e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} \right) + f_k(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \end{aligned}$$

en utilisant (10.23) et (10B.17). Avec (10.72), la forme asymptotique du membre de droite de (10.73) est

$$(4\pi)^{-1/2} \sum_{l=0}^{\infty} c_l (2l+1)^{1/2} P_l(\cos \theta) \frac{e^{-i\delta_l}}{2ikr} \left( e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi + 2\delta_l)} - e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} \right),$$

où nous avons utilisé d'après (1.25),

$$Y_l^0(\Omega) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta). \quad (10.74)$$

En comparant ces deux expressions et en identifiant les *ondes entrantes*, on obtient

$$c_l = (4\pi)^{1/2} (2l+1)^{1/2} i^l e^{i\delta_l}. \quad (10.75)$$

Le développement recherché est donc

$$\varphi_{k\mathbf{1}_z}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l e^{i\delta_l} P_l(\cos \theta) u_{kl}(r). \quad (10.76)$$

La comparaison des *ondes sortantes* fournit l'amplitude de diffusion

$$f_k(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos \theta). \quad (10.77)$$

Une variante est

$$f_k(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta). \quad (10.78)$$

#### 10.6.4 Sections efficaces

La section efficace différentielle (10.39) est donnée par la série double

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{k^2} \sum_{l,l'} (2l+1)(2l'+1) e^{i(\delta_l - \delta_{l'})} \sin \delta_l \sin \delta_{l'} P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta). \quad (10.79)$$

Cette expression est réelle et on peut donc y remplacer  $e^{i(\delta_l - \delta_{l'})}$  par  $\cos(\delta_l - \delta_{l'})$ .

En vertu de la relation d'orthogonalité des polynômes de Legendre,

$$\int_{-1}^{+1} P_l(u) P_{l'}(u) du = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}, \quad (10.80)$$

la section efficace totale (10.3) s'écrit

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (10.81)$$

Contrairement à (10.79), l'expression (10.81) ne contient pas de termes d'interférence entre ondes partielles différentes.

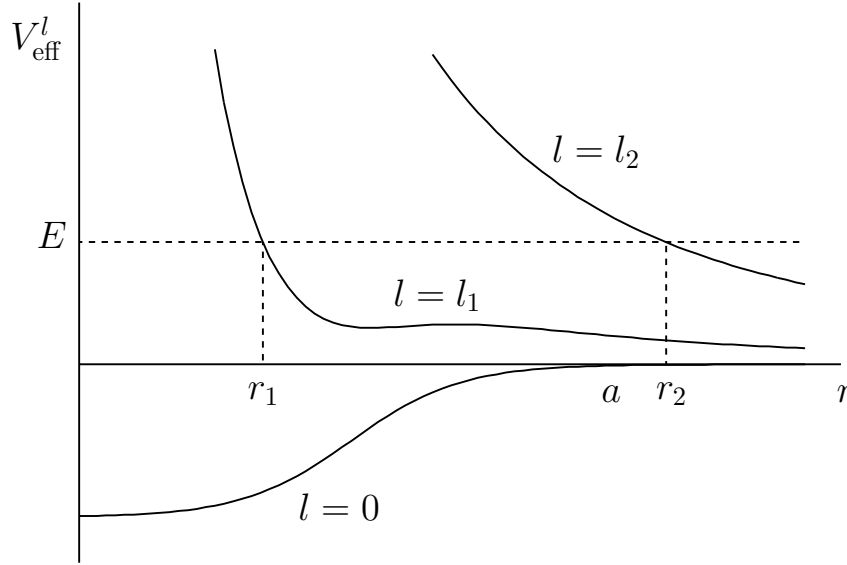


FIGURE 10.5 – Potentiels effectifs pour un potentiel à courte portée  $a$  : définition des points de rebroussement  $r_1$  et  $r_2$  à l'énergie  $E$  pour les ondes partielles  $l_1$  et  $l_2$ .

### 10.6.5 Validité de la méthode des déphasages

Lorsque les déphasages sont connus, les formules (10.77), (10.79) et (10.81) sont exactes quand les séries convergent. Cependant, elles exigent la connaissance de tous les déphasages et donc la résolution d'une infinité d'équations radiales. Cette méthode n'est donc pas utilisable quand on ne connaît pas de solution analytique exacte.

En pratique, il est nécessaire que les différentes séries puissent être bien approchées par des sommes finies. Cette condition est satisfaite pour des potentiels à *courte portée*, qui décroissent comme une exponentielle, ou plus rapidement. Ces potentiels deviennent négligeables au delà d'une certaine distance  $a$ . Sur la figure 10.5 sont représentés, pour différentes valeurs de  $l$ , les potentiels effectifs [éq. (1.38)]

$$V_{\text{eff}}^l(r) = \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r). \quad (10.82)$$

Dans toute région où  $V_{\text{eff}}^l$  est beaucoup plus grand que l'énergie  $E$ , la fonction d'onde devient rapidement négligeable (ce sont les régions où une particule classique ne pourrait pas pénétrer). Sur la figure 10.5, c'est le cas si  $r < r_1$  pour  $l = l_1$  et si  $r < r_2$  pour  $l = l_2$ . Pour le potentiel représenté, cette région n'existe pas pour  $l = 0$ . De ce fait, pour  $l = l_2$ , la fonction d'onde devient négligeable dans la région où  $V(r)$  n'est pas très petit. Elle est peu influencée par le potentiel et le déphasage  $\delta_{l_2}$  est donc quasiment nul. Il en est de même pour tous les déphasages avec  $l > l_2$ . Les déphasages sont donc négligeables pour les ondes partielles qui vérifient

$$\frac{\hbar^2}{2ma^2} l(l+1) \gg E. \quad (10.83)$$

Cette condition est approximativement équivalente à

$$l \gg ka \quad (10.84)$$

en utilisant (10.27). La méthode des déphasages est donc particulièrement intéressante à basse énergie.

Lorsque  $k$  est beaucoup plus petit que  $a^{-1}$ , seul le déphasage  $\delta_0$  n'est pas négligeable et on a d'après (10.79) et (10.81),

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{k^2} \sin^2 \delta_0 = \frac{\sigma}{4\pi}. \quad (10.85)$$

Dans ce cas, la section efficace différentielle ne dépend pas de  $\theta$ ; elle est *isotrope*. Dans un domaine d'énergies où l'on observe expérimentalement une section efficace isotrope, le paramètre  $\delta_0$  peut aisément être déduit de l'expérience. Lorsqu'un polynôme de degré peu élevé  $2N$  en  $\cos \theta$  permet de paramétriser les sections efficaces différentielles obtenues lors d'une expérience, il est en général possible d'en extraire des déphasages  $\delta_0$  à  $\delta_N$ .

### 10.6.6 Propriétés des déphasages

Énonçons sans démonstration quelques propriétés importantes des déphasages.

1. A haute énergie ( $E \rightarrow \infty$ ), le potentiel devient négligeable dans l'équation (10.69). On retrouve l'équation (10.17) d'une particule libre, ce qui entraîne  $\delta_l = 0$  d'après (10.71). *Par convention*, nous choisissons

$$\delta_l(\infty) = 0 \quad (10.86)$$

pour éliminer l'ambiguïté modulo  $\pi$  du déphasage.

2. Le déphasage  $\delta_l(E)$  est une fonction *continue* de l'énergie. Intuitivement, on conçoit que, si  $E_1 \rightarrow E_2$ , le déphasage  $\delta_l(E_1)$  tend vers  $\delta_l(E_2)$ . Cette propriété achève de lever l'ambiguïté sur le déphasage. Remarquons qu'un déphasage obtenu numériquement doit parfois être augmenté ou diminué d'un multiple de  $\pi$  pour respecter les propriétés 1 et 2.

3. Si  $V_1(r) \geq V_2(r)$  pour tout  $r$ , alors  $\delta_{1l} \leq \delta_{2l}$  pour tout  $E$ .

4. On en déduit les corollaires :

Si  $V(r) \leq 0$  pour tout  $r$  (potentiel *attractif*),  $\delta_l$  est positif pour tout  $E$ .

Si  $V(r) \geq 0$  pour tout  $r$  (potentiel *répulsif*),  $\delta_l$  est négatif pour tout  $E$ .

5. A basse énergie, pour un potentiel à courte portée, on a

$$\delta_l(E) - \delta_l(0) \sim k^{2l+1}. \quad (10.87)$$

6. Théorème de Levinson.

Si  $N_l$  est le nombre d'états liés de l'onde partielle  $l$ , alors

$$\delta_l(0) - \delta_l(\infty) = N_l \pi. \quad (10.88)$$

Avec la convention (10.86), ce théorème fournit la valeur de  $\delta_l(0)$ . Il établit un lien remarquable entre les propriétés de l'équation radiale (10.69) aux énergies négatives et aux énergies positives.

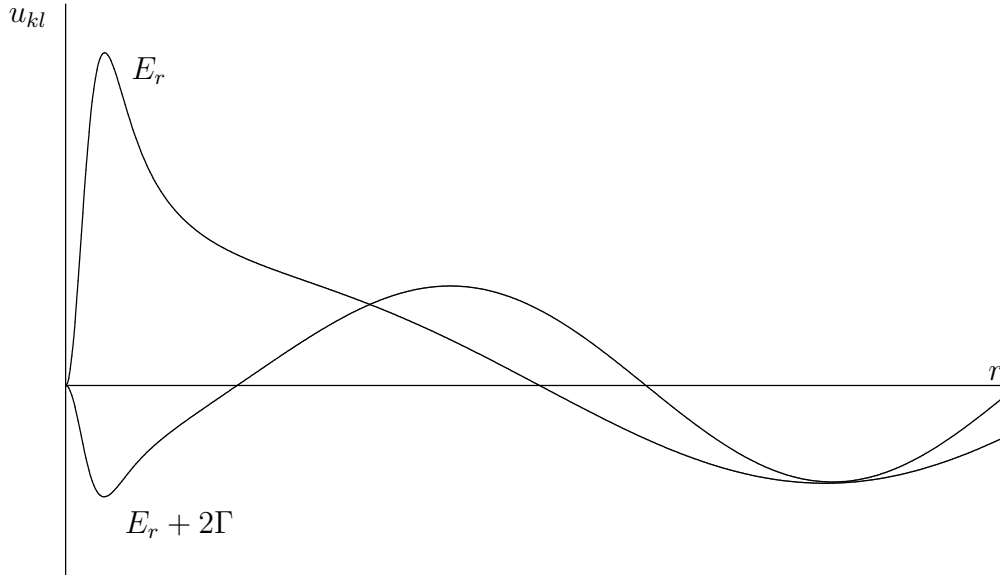


FIGURE 10.6 – La fonction d’onde radiale  $u_{kl}$  à l’énergie  $E_r$  de la résonance passe par un maximum avant de commencer à osciller. Cet effet a disparu à l’énergie  $E_r + 2\Gamma$ .

### 10.6.7 Résonances

Dans de nombreuses collisions, on observe que la section efficace peut augmenter très fortement puis revenir à une valeur proche de sa valeur initiale pour une faible variation de l’énergie. Cette augmentation peut atteindre plusieurs ordres de grandeur. Ce type de comportement est appelé une *résonance*. Il joue un rôle important dans de nombreux phénomènes physiques.

Dans le cas des collisions élastiques, l’origine des résonances et leurs propriétés peuvent s’établir assez simplement. Considérons un terme de la série (10.81),

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l + 1) \sin^2 \delta_l. \quad (10.89)$$

Cette expression est petite lorsque  $\delta_l$  est petit ou proche d’un multiple de  $\pi$ . Elle est maximum lorsque  $\delta_l \approx \pi/2$ . Si le passage de 0 à  $\pi/2$  se fait sur un faible intervalle d’énergie, on voit apparaître un comportement typique d’une résonance. Remarquons qu’une résonance correspond à une valeur particulière de  $l$ ; on peut donc lui associer des nombres quantiques de moment cinétique et de parité. Des exemples de fonctions d’onde radiales à l’énergie d’une résonance et à une énergie proche sont présentés sur la figure 10.6. On observe une augmentation de l’amplitude de la fonction d’onde à la résonance. Cet effet peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.

Pour comprendre l’origine des résonances, résolvons l’équation (10.71) avec un autre choix de normalisation. Considérons une solution réelle avec le comportement à l’origine

$$u_{kl}(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} (kr)^{l+1}. \quad (10.90)$$

Réécrivons l’expression asymptotique (10.71) sous la forme

$$u_{kl}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{2i} \left( f_l(k) e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} - f_l^*(k) e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} \right) \quad (10.91)$$

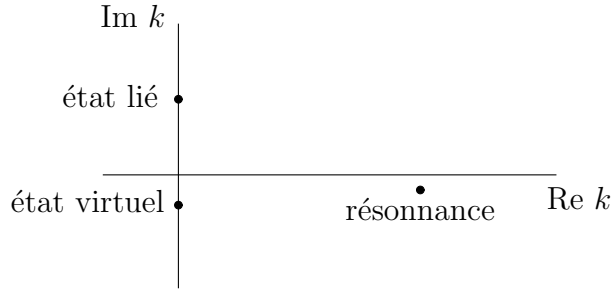


FIGURE 10.7 – Etat lié, état virtuel et résonnance dans le plan  $k$  complexe.

qui est manifestement réelle. Ici, la constante  $C$  vaut  $-e^{i\delta_l} f_l(k)$ . En comparant (10.91) à (10.72), on obtient l’expression du déphasage

$$S_l(k) = e^{2i\delta_l(k)} = \frac{f_l^*(k)}{f_l(k)}. \quad (10.92)$$

La grandeur  $S_l(k)$  est la *matrice de collision* (cette “matrice” est ici de dimension 1). C’est la grandeur fondamentale de la théorie. Si  $k$  est réel, le module de  $S_l$  vaut 1.

L’énergie  $E$  étant réelle, le nombre d’onde  $k$  est réel positif. La fonction  $f_l(k)$  est une fonction complexe de cette variable. Considérons-la maintenant comme une fonction d’une variable  $k$  complexe. Pour des potentiels à courte portée, on peut montrer que cette fonction est continue et analytique. Intéressons-nous à un de ses zéros  $k_0$ ,

$$f_l(k_0) = 0. \quad (10.93)$$

Ce zéro ne peut être réel car la forme asymptotique (10.91) serait identiquement nulle. Ecrivons le nombre complexe  $k_0$  sous la forme

$$k_0 = k_R + ik_I. \quad (10.94)$$

Pour cette valeur  $k_0$ , le premier terme de (10.91) s’annule et la fonction d’onde se comporte asymptotiquement comme

$$u_{kl}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{ik_0 r} = e^{ik_R r} e^{-k_I r}. \quad (10.95)$$

Si la partie réelle de  $k_0$  est nulle et que sa partie imaginaire est positive (voir le schéma 10.7), la fonction  $u_{kl}$  représente un état lié d’énergie  $-k_I^2$  puisqu’elle décroît exponentiellement et qu’elle s’annule à l’origine [éq. (10.67)]. Si  $k_R$  est nul et  $k_I$  est négatif, la fonction  $u_{kl}$  croît exponentiellement et correspond à un *état virtuel* d’énergie  $-k_I^2$ . Un tel état n’est pas physique mais son existence peut affecter le déphasage et donc la section efficace, si  $k_I$  est petit.

Si la partie réelle de  $k_0$  n’est pas nulle, nous supposons

$$k_R > 0 \quad (10.96)$$

pour que l’expression (10.95) représente une onde sortante. Si la fonction  $f_l$  possède un zéro dont la partie imaginaire est négative ( $k_I < 0$ ) et petite devant la partie réelle



( $|k_I| \ll k_R$ ), ce zéro correspond à une résonance. La fonction  $u_{kl}$  croît exponentiellement en oscillant. Cette solution n'est pas physique mais son existence affecte le déphasage. Pour des valeurs de  $k$  physiques (c'est-à-dire réelles positives) proches de  $k_R$ , les fonctions d'onde sont fortement amplifiées dans la zone d'action du potentiel avant de rejoindre leur forme asymptotique (voir la figure 10.6). La fonction d'onde à l'énergie réelle associée à une résonance (qui n'est pas de carré sommable !) présente dans cette région une ressemblance avec la fonction d'onde d'un état lié.

Si  $f_l(k)$  s'annule en  $k_0$ , la matrice de collision (10.92) possède un pôle. Au voisinage de  $k_0$ , la fonction  $f_l$  peut être approchée par le premier terme de son développement de Taylor :  $f_l'(k_0)(k - k_0)$ . La matrice de collision est alors approchée par

$$S_l(k) \approx e^{-2i\phi} \frac{k - k_0^*}{k - k_0}, \quad (10.97)$$

où  $\phi$  est la phase de  $f_l'(k_0)$ . Pour simplifier le raisonnement, il est préférable de remplacer (10.97) par son approximation

$$S_l(E) \approx e^{-2i\phi} \frac{E - E_0^*}{E - E_0} \quad (10.98)$$

qui possède aussi un pôle en  $k = k_0$ . L'énergie correspondante est donnée par

$$E_0 = k_0^2 = E_r - i\frac{1}{2}\Gamma, \quad (10.99)$$

où  $E_r = k_R^2 - k_I^2 > 0$  est l'énergie de la résonance et  $\Gamma = -4k_R k_I > 0$  est sa largeur. Lorsque  $E$  est proche de  $E_r$  et  $\Gamma$  est suffisamment petit, (10.98) donne

$$\delta_l(E) \approx -\phi + \arctan \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{E_r - E}. \quad (10.100)$$

Cette expression permet d'expliquer les principales caractéristiques d'une résonance.

Le comportement (10.100) du déphasage et le comportement correspondant de  $\sigma_l$  sont représentés sur la figure 10.8 quand  $\phi$  est négligeable. En dehors de la résonance,  $\delta_l$  est proche de 0 ou de  $\pi$ . En effet, si  $|E - E_r| \gg \frac{1}{2}\Gamma$ , on a

$$\begin{aligned} \delta_l(E \ll E_r) &\approx \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{E_r - E} \ll 1, \\ \delta_l(E \gg E_r) &\approx \pi - \left| \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{E_r - E} \right|. \end{aligned}$$

De plus, on a aussi dans la résonance

$$\begin{aligned} \delta_l(E_r) &= \frac{\pi}{2}, \\ \delta_l(E_r - \frac{1}{2}\Gamma) &= \frac{\pi}{4}, \\ \delta_l(E_r + \frac{1}{2}\Gamma) &= \frac{3\pi}{4}. \end{aligned}$$

La *largeur*  $\Gamma$  de la résonance est donc donnée par la différence des énergies où le déphasage passe par  $3\pi/4$  et  $\pi/4$ , ou par

$$\left( \frac{d\delta_l}{dE} \right)_{E=E_r} = \frac{2}{\Gamma}. \quad (10.101)$$

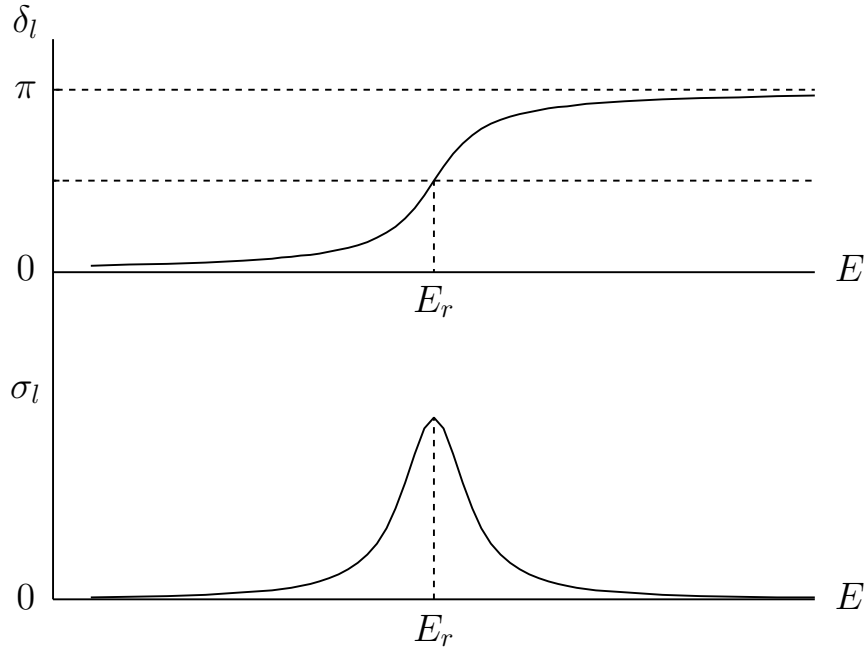


FIGURE 10.8 – Comportements d'un déphasage et d'une section efficace élastique partielle au voisinage d'une résonance.

Utilisons l'approximation (10.100) avec  $\phi = 0$  dans la section efficace totale (10.89). A partir de l'expression équivalente

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l + 1) \frac{\tan^2 \delta_l}{1 + \tan^2 \delta_l},$$

on obtient l'approximation de Breit-Wigner

$$\sigma_l(E) = \frac{4\pi}{k^2} (2l + 1) \frac{\frac{1}{4}\Gamma^2}{(E_r - E)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2} \quad (10.102)$$

dont le comportement est aussi représenté sur la figure 10.8 dans un cas où  $\Gamma$  est assez petit pour que  $k^2$  varie peu. Lorsque  $\Gamma$  est petit devant  $E_r$ , cette expression présente un maximum marqué près de l'énergie  $E_r$ . Si  $|E_r - E| \gg \Gamma$ , on a

$$\sigma_l(E) \approx \frac{4\pi}{k^2} (2l + 1) \frac{\frac{1}{4}\Gamma^2}{(E_r - E)^2}$$

et donc

$$\frac{\sigma_l(E_r)}{\sigma_l(E)} \approx \left( \frac{E_r - E}{\frac{1}{2}\Gamma} \right)^2 \gg 1.$$

Si  $\Gamma$  est petit, on a aussi avec une bonne approximation

$$\sigma_l(E_r - \frac{1}{2}\Gamma) = \sigma_l(E_r + \frac{1}{2}\Gamma) = \frac{1}{2}\sigma_l(E_r),$$

ce qui justifie l'appellation de *largeur à mi-hauteur* qui est parfois employée pour  $\Gamma$ . La notion de résonance et la formule de Breit-Wigner se généralisent aux collisions faisant

intervenir plusieurs voies (voir le cours de Physique Nucléaire). Cette approximation est beaucoup utilisée.

Dans une théorie des collisions basée sur les paquets d'ondes, on peut démontrer que la durée de vie moyenne d'une résonance est donnée par

$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma}. \quad (10.103)$$

Plus la résonance est étroite, plus sa durée de vie est longue devant un temps de collision typique. Comme nous l'avons vu, la fonction d'onde associée à une résonance présente une ressemblance avec la fonction d'onde d'un état lié. Cette ressemblance va plus loin : une résonance étroite peut être caractérisée par un moment cinétique, par une parité et possède une longue durée de vie.

## Annexe 10A: Référentiels du laboratoire et du centre de masse

Lors d'une interaction entre une particule d'un faisceau et une particule d'une cible immobile, le centre de masse de ces deux particules est lui-même en mouvement. Cette translation uniforme n'est pas affectée par la collision. Quand les deux particules ont cessé d'interagir, elles sont en général toutes les deux en mouvement, mais d'une façon compatible avec le déplacement uniforme du centre de masse. La situation que nous venons de décrire est celle de nombreuses expériences réalisées en laboratoire. Le point de vue adopté correspond au *référentiel du laboratoire*. Dans ce référentiel, une des deux particules est initialement immobile. On peut décrire la même expérience dans un autre système de coordonnées attaché au centre de masse du système. Dans ce *référentiel du centre de masse* (cm), une particule de la cible n'est pas immobile. Remarquons que certaines expériences sont réalisées lors d'une collision de deux faisceaux de particules. Le référentiel attaché au laboratoire est alors d'un type plus général que celui défini ci-dessus. Pour certains choix d'énergies de deux faisceaux colinéaires, il peut même arriver que le référentiel attaché au laboratoire soit presque identique au référentiel du centre de masse. C'est le cas par exemple de collisions proton-proton réalisées au collisionneur LHC du CERN.

D'un point de vue théorique, il n'y a pas de différence entre les informations physiques fournies dans deux référentiels différents. En effet, le mouvement du centre de masse de deux particules peut être séparé exactement de leur mouvement relatif en l'absence de champs extérieurs. Pour des particules de masses  $m_1$  et  $m_2$  et de coordonnées  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$ , nous avons vu au chapitre 4 que la fonction d'onde des deux particules se factorise [éq. (4B.10)] en

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_{\text{cm}}} \varphi_E(\mathbf{r}) \quad (10A.1)$$

où  $\mathbf{R}_{\text{cm}}$  et  $\mathbf{r}$  sont respectivement la coordonnée du centre de masse et la coordonnée relative des deux particules. L'onde plane correspond à une valeur propre  $\mathbf{P} = \hbar\mathbf{K}$  de l'impulsion totale  $\mathbf{P}_{\text{cm}}$  du système et la fonction relative  $\varphi_E$  correspond à une énergie  $E$  du mouvement relatif. Changer de référentiel revient à modifier  $\mathbf{P}$  par une transformation de Galilée sans toucher à  $\varphi_E$ . Le référentiel du centre de masse correspond à  $\mathbf{P} = 0$ . Deux expériences distinctes conduisant au même  $\varphi_E$ , mais à des valeurs différentes de  $\mathbf{P}$ , fournissent les mêmes informations physiques.

Comme il est possible de réaliser une même expérience de plusieurs façons équivalentes, il est utile de disposer d'une façon unique de présenter les résultats. Dans ce but, on convertit généralement les résultats des mesures dans le système du centre de masse même quand elles ont été obtenues dans un autre référentiel. Dans cette annexe, nous allons résumer quelques formules utiles pour ce changement de référentiel lors d'une collision élastique.

Si  $\mathbf{p}_1$  et  $\mathbf{p}_2$  sont les impulsions des deux particules, les valeurs propres  $\mathbf{P}$  et  $\mathbf{p}$  des observables  $\mathbf{P}_{\text{cm}}$  et  $\mathbf{p}$  conjuguées canoniquement à  $\mathbf{R}_{\text{cm}}$  et  $\mathbf{r}$  sont reliées à  $\mathbf{p}_1$  et  $\mathbf{p}_2$  par les relations inverses de (4B.4) et (4B.5),

$$\mathbf{p}_1 = \frac{m_1}{M}\mathbf{P} + \mathbf{p}, \quad (10A.2)$$

$$\mathbf{p}_2 = \frac{m_2}{M}\mathbf{P} - \mathbf{p}, \quad (10A.3)$$

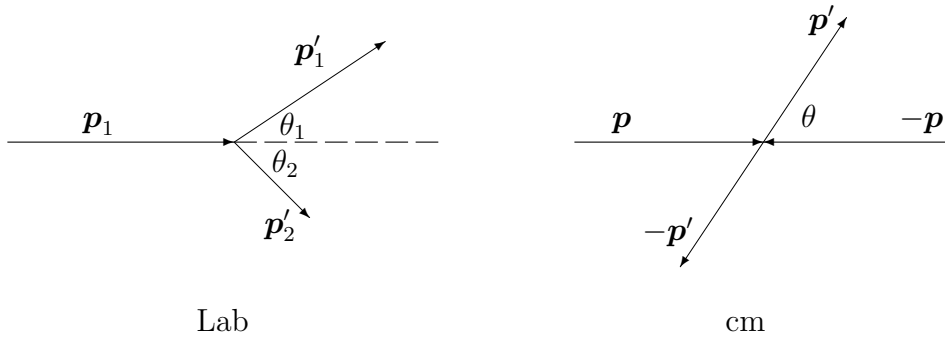


FIGURE 10A.1 – Collision entre les particules 1 et 2 dans les référentiels du laboratoire (Lab) et du centre de masse (cm).

où  $M = m_1 + m_2$ . Rappelons aussi que si  $E_1 = p_1^2/2m_1$  et  $E_2 = p_2^2/2m_2$ , l'énergie totale  $E_T$  du système est donnée par

$$E_T = E_1 + E_2 = \frac{P^2}{2M} + E, \quad (10A.4)$$

où  $P^2/2M$  est l'énergie cinétique du mouvement du centre de masse et  $E = p^2/2\mu$  avec  $\mu = m_1m_2/M$  [éq. (4.41)] est l'énergie cinétique du mouvement relatif. La connaissance des valeurs initiales de  $\mathbf{p}_1$  et  $\mathbf{p}_2$  permet de déterminer les valeurs propres  $\mathbf{P}$  et  $E$  des constantes du mouvement que sont l'impulsion totale et l'hamiltonien du mouvement relatif.

Les impulsions  $\mathbf{p}_1$  et  $\mathbf{p}_2$  ne sont des constantes du mouvement que si les particules n'interagissent pas entre elles. Cette condition est réalisée avant et après la collision. Il est donc possible de préparer des états d'impulsions données et de mesurer les observables impulsions après que les particules aient cessé d'interagir. Nous allons considérer un changement de référentiel dans ces deux cas limites. Avant la collision, dans le référentiel du laboratoire, on a

$$\mathbf{p}_2 = 0. \quad (10A.5)$$

De (10A.3) et (10A.2), on déduit successivement

$$\mathbf{p} = \frac{m_2}{M} \mathbf{P} \quad (10A.6)$$

et

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_1. \quad (10A.7)$$

Contrairement à  $\mathbf{p}$  qui sera modifiée par la collision (figure 10A.1), la valeur de  $\mathbf{P}$  reste inchangée après la collision. Les relations (10A.6) et (10A.7) permettent de calculer l'énergie  $E$  dans le référentiel du centre de masse à partir de l'énergie  $E_1$  dans le référentiel du laboratoire

$$E = \frac{m_2}{M} E_1. \quad (10A.8)$$

L'énergie  $E$  du mouvement relatif est toujours plus petite que  $E_1$  puisqu'une partie de l'énergie est emportée par le centre de masse [éq. (10A.4) avec  $E_2 = 0$ ].

Notons par un “prime” les impulsions observées après la collision. La situation avant et après la collision est représentée sur la figure 10A.1 dans le référentiel du laboratoire (à gauche) et dans le référentiel du centre de masse (à droite). Différents angles  $\gamma$  sont définis. Après la collision, en projetant (10A.2) sur l’axe  $z$  et sur une direction perpendiculaire à cet axe, on obtient

$$\begin{aligned} p'_1 \cos \theta_1 &= \frac{m_1}{M} P + p' \cos \theta, \\ p'_1 \sin \theta_1 &= p' \sin \theta. \end{aligned}$$

Avec (10A.6) et  $p = p'$  puisque la collision est élastique, une division fournit la relation

$$\tan \theta_1 = \frac{\sin \theta}{\cos \theta + \tau} \quad (10A.9)$$

où

$$\tau = \frac{m_1}{m_2}. \quad (10A.10)$$

Si  $m_1 \leq m_2$ , l’angle  $\theta_1$  varie de façon monotone entre 0 et  $\pi$  en fonction de  $\theta$ . Si  $m_1 \geq m_2$ , l’angle  $\theta_1$  passe par un maximum  $\arcsin \tau^{-1}$  pour une valeur  $\theta = \pi - \arccos \tau^{-1}$  et décroît ensuite vers 0.

Généralement, on cherche à obtenir les grandeurs dans le référentiel du centre de masse à partir de mesures obtenues en laboratoire. Plutôt que (10A.9), il faut établir une relation qui fournit  $\theta$  à partir de  $\theta_1$ . Une relation équivalente à (10A.9) est

$$\cos \theta_1 = \frac{\cos \theta + \tau}{(1 + 2\tau \cos \theta + \tau^2)^{1/2}}. \quad (10A.11)$$

En l’inversant, on obtient

$$\theta = \theta_1 + \arcsin(\tau \sin \theta_1). \quad (10A.12)$$

Si  $\tau > 1$ , on peut aussi avoir

$$\theta = \pi + \theta_1 - \arcsin(\tau \sin \theta_1). \quad (10A.13)$$

Deux angles du référentiel du centre de masse correspondent à un angle du référentiel du laboratoire.

Les sections efficaces différentielles obtenues dans les deux référentiels sont reliées par

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{d\Omega_1}{d\Omega} \right| \frac{d\sigma}{d\Omega_1} = \left| \frac{d \cos \theta}{d \cos \theta_1} \right|^{-1} \frac{d\sigma}{d\Omega_1}. \quad (10A.14)$$

De (10A.12), on déduit l’expression

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(1 - \tau^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2}}{[\tau \cos \theta_1 + (1 - \tau^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2}]^2} \frac{d\sigma}{d\Omega_1} \quad (10A.15)$$

qui peut être ambiguë si  $\tau > 1$ .

Avec (10A.8), (10A.12) et (10A.15), les différentes données mesurées en laboratoire sur la particule 1 peuvent être converties dans le référentiel du centre de masse.

On peut obtenir les mêmes résultats à partir de mesures sur la particule 2 de la cible. En projetant (10A.3) après la collision, on obtient

$$\theta = \pi - 2\theta_2, \quad (10A.16)$$

ce qui conduit après un calcul facile à

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4 \cos \theta_2} \frac{d\sigma}{d\Omega_2}. \quad (10A.17)$$

Dans ce cas, on dit souvent qu'on mesure les propriétés de la particule qui "recule".

Lorsque la masse  $m_2$  d'une particule de la cible tend vers l'infini, les grandeurs dans le référentiel du centre de masse tendent vers celles du laboratoire. La masse réduite tend vers la masse du projectile et on se retrouve dans le cas de la diffusion d'une particule par un potentiel central, qui est étudié tout au long de ce chapitre.

Un autre cas particulier intéressant est celui d'une collision entre deux particules de même masse. Alors  $\tau$  vaut 1 et les formules principales deviennent

$$E = \frac{1}{2}E_1, \quad (10A.18)$$

$$\theta = 2\theta_1, \quad (10A.19)$$

et

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4 \cos \theta_1} \frac{d\sigma}{d\Omega_1}, \quad (10A.20)$$

comme le montrent respectivement (10A.8), (10A.9) ou (10A.12), et (10A.15).

## Annexe 10B: Fonctions de Bessel sphériques

Lorsque  $\nu$  n'est pas entier, les solutions  $y(x)$  de l'équation de Bessel

$$x^2 y'' + xy' + (x^2 - \nu^2)y = 0 \quad (10B.1)$$

sont données par

$$y(x) = C_1 J_\nu(x) + C_2 J_{-\nu}(x) \quad (10B.2)$$

avec

$$J_\nu(x) = \left(\frac{x}{2}\right)^\nu \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j! \Gamma(j + \nu + 1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2j}. \quad (10B.3)$$

En posant  $y(x) = x^{1/2}z(x)$  et  $\nu = l + \frac{1}{2}$ , on obtient l'équation

$$x^2 z'' + 2xz' + [x^2 - l(l+1)]z = 0 \quad (10B.4)$$

qui n'est rien d'autre que (10.17) avec  $x = kr$ .

La solution générale de (10B.4) se déduit de (10B.2) sous la forme

$$z(x) = C'_1 j_l(x) + C'_2 n_l(x) \quad (10B.5)$$

avec

$$j_l(x) = \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{1/2} J_{l+\frac{1}{2}}(x) \quad (10B.6)$$

et

$$n_l(x) = (-1)^l \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{1/2} J_{-l-\frac{1}{2}}(x). \quad (10B.7)$$

Les facteurs additionnels sont introduits pour simplifier les formules ultérieures. Le wronskien de ces solutions est

$$j'_l(x)n_l(x) - j_l(x)n'_l(x) = x^{-2}. \quad (10B.8)$$

On rencontre aussi souvent les fonctions  $y_l(x) = -n_l(x)$ .

Les fonctions  $j_l$  et  $n_l$  ont la particularité parmi les fonctions de Bessel d'être des fonctions élémentaires données par

$$j_l(x) = (-1)^l x^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right)^l \frac{\sin x}{x} \quad (10B.9)$$

et

$$n_l(x) = (-1)^l x^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right)^l \frac{\cos x}{x}. \quad (10B.10)$$



Ces relations peuvent être démontrées à partir des séries de Taylor de  $\sin x$  et  $\cos x$  et du développement (10B.3). On en déduit les cas particuliers

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x}, \quad (10B.11)$$

$$n_0(x) = \frac{\cos x}{x}, \quad (10B.12)$$

$$j_1(x) = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x}, \quad (10B.13)$$

$$n_1(x) = \frac{\cos x}{x^2} + \frac{\sin x}{x}, \quad (10B.14)$$

et ainsi de suite.

De (10B.6), (10B.7) et (10B.3), on déduit les comportements à l'origine

$$j_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} \frac{x^l}{(2l+1)!!}, \quad (10B.15)$$

$$n_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} (2l-1)!! x^{-l-1}, \quad (10B.16)$$

avec  $m!! = m[(m-2)!!]$  et  $0!! = (-1)!! = 1$ . De (10B.9) et (10B.10), on déduit les comportements asymptotiques

$$j_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{1}{x} \sin(x - \frac{1}{2}l\pi), \quad (10B.17)$$

$$n_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{1}{x} \cos(x - \frac{1}{2}l\pi), \quad (10B.18)$$

qui sont très importants pour la théorie des collisions.

Si  $f_l$  représente soit  $j_l$ , soit  $n_l$ , on a les relations de récurrence

$$(2l+1)x^{-1}f_l(x) = f_{l+1}(x) + f_{l-1}(x), \quad (10B.19)$$

$$f'_l(x) = lx^{-1}f_l(x) - f_{l+1}(x). \quad (10B.20)$$

Numériquement, la relation de récurrence (10B.19) est instable pour  $j_l(x)$  quand  $x$  est petit, pour des  $l$  croissants. Par contre, elle est stable pour des  $l$  décroissants.

Ces propriétés peuvent aussi être écrites pour les fonctions

$$\hat{j}_l(x) = xj_l(x), \quad (10B.21)$$

$$\hat{n}_l(x) = xn_l(x). \quad (10B.22)$$

Leurs comportements à l'origine sont donnés par

$$\hat{j}_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} \frac{x^{l+1}}{(2l+1)!!}, \quad (10B.23)$$

$$\hat{n}_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} (2l-1)!! x^{-l}, \quad (10B.24)$$

et les comportements asymptotiques par

$$\hat{j}_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \sin(x - \frac{1}{2}l\pi), \quad (10B.25)$$

$$\hat{n}_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \cos(x - \frac{1}{2}l\pi). \quad (10B.26)$$

## Annexe 10C: Propriétés des ondes sphériques libres

Nous allons établir la normalisation (10.20) des ondes sphériques en utilisant leur relation avec les ondes planes. Dans l'espace des états, (10D.10) permet d'écrire

$$\langle klm|k'l'm'\rangle = i^{l-l'} k k' \int d\Omega_k Y_l^{m*}(\Omega_k) \int d\Omega_{k'} Y_{l'}^{m'}(\Omega_{k'}) \langle \mathbf{k}'|\mathbf{k}\rangle.$$

Avec (10.11),

$$\langle \mathbf{k}'|\mathbf{k}\rangle = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \frac{1}{k^2} \delta(k - k') \delta(\Omega_k - \Omega_{k'}),$$

on obtient (10.21),

$$\langle klm|k'l'm'\rangle = i^{l-l'} \delta(k - k') \int d\Omega_k Y_l^{m*}(\Omega_k) Y_{l'}^{m'}(\Omega_k) = \delta(k - k') \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (10C.1)$$

Ecrivons (10C.1) en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  pour  $l = l'$  et  $m = m'$ ,

$$\int \langle \mathbf{r}|klm\rangle^* \langle \mathbf{r}|k'lm\rangle d\mathbf{r} = \delta(k - k'). \quad (10C.2)$$

Après intégration sur les angles [éq. (1.23)], on déduit

$$\int_0^\infty R_{kl}^{(0)}(r) R_{k'l}^{(0)}(r) r^2 dr = \delta(k - k'). \quad (10C.3)$$

Cette dernière équation nous donne donc l'intégrale

$$\int_0^\infty j_l(kr) j_l(k'r) r^2 dr = \frac{\pi}{2k^2} \delta(k - k') \quad (10C.4)$$

qui ne converge pas au sens des fonctions à cause du comportement asymptotique (10B.17). Un cas particulier de (10C.4) est

$$\int_0^\infty \sin kr \sin k'r dr = \frac{\pi}{2} \delta(k - k') \quad (10C.5)$$

pour  $l = 0$ . La connaissance de l'intégrale (10C.4) permet d'établir (10C.3) et de justifier (10.20) directement.

En utilisant (10D.10) et (1.30), la relation de fermeture (10.12) conduit à (10.22),

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dk \sum_{lm} |klm\rangle \langle klm| &= \int_0^\infty k^2 dk \sum_{lm} \int d\Omega_k Y_l^{m*}(\Omega_k) \int d\Omega_{k'} Y_l^m(\Omega_{k'}) |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}'| \\ &= \int_0^\infty k^2 dk \int d\Omega_k \int d\Omega_{k'} \delta(\Omega_k - \Omega_{k'}) |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}'| \\ &= \int d\mathbf{k} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| = 1, \end{aligned}$$

puisque les vecteurs  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{k}'$  ont le même norme  $k$ .

## Annexe 10D: Relation entre ondes planes et ondes sphériques libres

Pour commencer, considérons une onde plane de vecteur d'onde orienté suivant l'axe  $z$ . L'état propre commun  $|k\mathbf{1}_z\rangle$  de  $H_0$  et  $\mathbf{p}$  est aussi état propre de  $L_z$  avec la valeur propre 0,

$$L_z|k\mathbf{1}_z\rangle = 0, \quad (10D.1)$$

puisque  $L_z = xp_y - yp_x$  et  $p_x|k\mathbf{1}_z\rangle = p_y|k\mathbf{1}_z\rangle = 0$ .

La relation de fermeture (10.22) des états libres sphériques permet d'écrire

$$|k\mathbf{1}_z\rangle = \int_0^\infty dk' \sum_{lm} |k'lm\rangle \langle k'lm|k\mathbf{1}_z\rangle.$$

Les kets  $|k\mathbf{1}_z\rangle$  et  $|k'lm\rangle$  sont tous deux états propres de  $H_0$  et  $L_z$ . D'après le théorème 2.2 du §2.4.2, ils sont orthogonaux si  $k \neq k'$  ou si  $m \neq 0$ . On a donc plus simplement le développement

$$|k\mathbf{1}_z\rangle = \sum_{l=0}^{\infty} |kl0\rangle \langle kl0|k\mathbf{1}_z\rangle$$

dont nous voulons calculer les coefficients de Fourier.

Passons en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ . Avec (10.10), (10.16), (10.20), (1.25) et (1.26), nous pouvons écrire

$$e^{ikz} = e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} c_l P_l(\cos \theta) j_l(kr), \quad (10D.2)$$

où nous avons rassemblé tous les facteurs multiplicatifs dans les coefficients inconnus  $c_l$ . La relation d'orthogonalité (10.80) des polynômes de Legendre permet de calculer les coefficients  $c_l$  sous la forme

$$\frac{2}{2l+1} c_l j_l(kr) = \int_{-1}^{+1} e^{ikru} P_l(u) du. \quad (10D.3)$$

Remarquons que l'égalité (10D.3) est valable pour tout  $r$ . Nous pouvons donc choisir  $r$  de façon à nous faciliter le calcul. En faisant tendre  $r$  vers l'infini, (10D.3) devient en utilisant (10B.17) et après une intégration par parties du membre de droite,

$$\begin{aligned} \frac{2}{2l+1} c_l \frac{\sin(kr - \frac{1}{2}l\pi)}{kr} + O\left(\frac{1}{r^2}\right) &= \left[ \frac{e^{ikru}}{ikr} P_l(u) \right]_{-1}^{+1} - \frac{1}{ikr} \int_{-1}^{+1} e^{ikru} P_l'(u) du \\ &= 2i^l \frac{\sin(kr - \frac{1}{2}l\pi)}{kr} + O\left(\frac{1}{r^2}\right) \end{aligned}$$

Pour établir cette dernière égalité, nous avons utilisé

$$P_l(1) = (-1)^l P_l(-1) = 1 \quad (10D.4)$$

et nous avons effectué une deuxième intégration par parties pour montrer que le terme contenant l'intégrale est d'ordre  $1/r^2$ . On en déduit

$$c_l = (2l + 1)i^l$$

et la relation

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1)i^l P_l(\cos \theta) j_l(kr) \quad (10D.5)$$

qui est utile aux §10.5 et 10.6.

La formule (10D.5) fait apparaître  $kz = k\mathbf{1}_z \cdot \mathbf{r}$  et l'angle  $\theta$  entre  $k\mathbf{1}_z$  et  $\mathbf{r}$ . Comme la direction de l'axe  $z$  est arbitraire, on peut aussi bien l'écrire sous la forme

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1)i^l P_l(\cos \alpha) j_l(kr),$$

où  $\alpha$  est l'angle entre  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{r}$ . Nous pouvons utiliser la formule d'addition des harmoniques sphériques,

$$P_l(\cos \alpha) = \frac{4\pi}{2l + 1} \sum_{m=-l}^l Y_l^{m*}(\Omega_k) Y_l^m(\Omega), \quad (10D.6)$$

où  $\Omega_k$  représente la direction du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ , pour établir l'expression plus générale

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l Y_l^{m*}(\Omega_k) Y_l^m(\Omega) j_l(kr). \quad (10D.7)$$

Avec la relation d'orthogonalité (1.23), (10D.7) peut facilement être inversée,

$$Y_l^m(\Omega) j_l(kr) = \frac{1}{4\pi i^l} \int Y_l^m(\Omega_k) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\Omega_k. \quad (10D.8)$$

En tenant compte de (10.10) et (10.20), nous pouvons retourner à l'espace des états et écrire les relations

$$|\mathbf{k}\rangle = k^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l Y_l^{m*}(\Omega_k) |klm\rangle \quad (10D.9)$$

et

$$|klm\rangle = k i^{-l} \int Y_l^m(\Omega_k) |\mathbf{k}\rangle d\Omega_k \quad (10D.10)$$

qui sont compatibles avec (10.11), (10.12), (10.21) et (10.22) (voir l'annexe 10C).

## Annexe 10E: Propriétés des états stationnaires de diffusion

Les fonctions radiales  $R_{kl}(r)$  correspondant à un potentiel central  $V(r)$  sont orthogonales entre elles pour un moment cinétique orbital  $l$  donné. Modifions leur normalisation de façon à avoir la généralisation de (10C.3),

$$\int_0^\infty R_{kl}(r)R_{k'l}(r)r^2dr = \delta(k - k'). \quad (10E.1)$$

Cette relation d'orthogonalité revient à choisir la constante

$$C = k\sqrt{\frac{2}{\pi}} \quad (10E.2)$$

dans (10.71), comme dans (10.20).

Les états  $|\varphi_{klm}\rangle$  correspondants vérifient alors des relations d'orthogonalité qui généralisent (10C.1) ou (10.21)

$$\langle\varphi_{klm}|\varphi_{k'l'm'}\rangle = \delta(k - k')\delta_{ll'}\delta_{mm'}. \quad (10E.3)$$

Ils sont aussi orthogonaux aux éventuels états liés  $|n_rlm\rangle$  du potentiel  $V(r)$ ,

$$\langle\varphi_{klm}|n_rl'm'\rangle = 0. \quad (10E.4)$$

Avec eux, ils vérifient une relation de fermeture analogue à (1.67),

$$\sum_{n_rlm} |n_rlm\rangle\langle n_rlm| + \int_0^\infty dk \sum_{lm} |\varphi_{klm}\rangle\langle\varphi_{klm}| = 1. \quad (10E.5)$$

En passant à la normalisation (10E.2), l'équation (10.76) s'écrit

$$\langle\mathbf{r}|\varphi_{k\mathbf{1}_z}\rangle = \frac{1}{4\pi kr} \sum_{l=0}^\infty i^l(2l+1)e^{i\delta_l}u_{kl}(r)P_l(\cos\theta).$$

En utilisant (10D.6), on obtient

$$|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle = \frac{1}{k} \sum_{lm} i^l e^{i\delta_l} Y_l^{m*}(\Omega_{\mathbf{k}}) |\varphi_{klm}\rangle. \quad (10E.6)$$

L'inverse de cette relation s'écrit

$$|\varphi_{klm}\rangle = k i^{-l} e^{-i\delta_l} \int d\Omega_{\mathbf{k}} Y_l^m(\Omega_{\mathbf{k}}) |\varphi_{\mathbf{k}}\rangle. \quad (10E.7)$$

Calculons le produit scalaire de deux états définis par (10E.6), en utilisant (10E.3) et la relation de fermeture (1.30),

$$\begin{aligned} \langle\varphi_{\mathbf{k}}|\varphi_{\mathbf{k}'}\rangle &= \frac{1}{kk'} \sum_{lm} \sum_{l'm'} i^{l'-l} e^{i(\delta_{l'}-\delta_l)} Y_l^m(\Omega_{\mathbf{k}}) Y_{l'}^{m'*}(\Omega_{\mathbf{k}'}) \delta(k - k') \delta_{ll'} \delta_{mm'} \\ &= \frac{1}{k^2} \delta(k - k') \sum_{lm} Y_l^m(\Omega_{\mathbf{k}}) Y_l^{m*}(\Omega_{\mathbf{k}'}) \\ &= \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \end{aligned} \quad (10E.8)$$

qui n'est rien d'autre que (10.30).

Utilisons (10E.7) pour calculer la somme

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty dk \sum_{lm} |\varphi_{klm}\rangle \langle \varphi_{klm}| &= \int_0^\infty k^2 dk \sum_{lm} \int d\Omega_k Y_l^m(\Omega_k) \int d\Omega_{k'} Y_l^{m*}(\Omega_{k'}) |\varphi_{\mathbf{k}}\rangle \langle \varphi_{\mathbf{k}'}| \\
&= \int_0^\infty k^2 dk \int d\Omega_k \int d\Omega_{k'} \delta(\Omega_k - \Omega_{k'}) |\varphi_{\mathbf{k}}\rangle \langle \varphi_{\mathbf{k}'}| \\
&= \int d\mathbf{k} |\varphi_{\mathbf{k}}\rangle \langle \varphi_{\mathbf{k}}|,
\end{aligned}$$

en utilisant (1.30) et le fait que les vecteurs  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{k}'$  ont la même norme  $k$ . La relation de fermeture (10E.5) devient

$$\sum_{n_r lm} |n_r lm\rangle \langle n_r lm| + \int d\mathbf{k} |\varphi_{\mathbf{k}}\rangle \langle \varphi_{\mathbf{k}}| = 1. \quad (10E.9)$$

Il existe donc une relation de fermeture faisant intervenir les états stationnaires de diffusion, en plus des états liés.

## Annexe 10F: Théorie des collisions à partir de paquets d'ondes

Une théorie des collisions plus satisfaisante fait intervenir des états physiques (de carré sommable) dépendant du temps, les paquets d'ondes. Un paquet d'ondes représente une seule particule. Les interprétations approximatives d'états qui ne sont pas de carré sommable peuvent ainsi être évitées.

Une fonction d'onde de diffusion  $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  est une solution non physique de l'équation de Schrödinger stationnaire (10.28). À partir de ces fonctions d'onde de diffusion, il est possible de construire une solution physique de l'équation de Schrödinger (3.9) dépendant du temps sous la forme d'un *paquet d'ondes*

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{k} g(\mathbf{k}) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}, \quad (10F.1)$$

où  $E$  est défini par (10.27) et  $g(\mathbf{k})$  est normé. Comme

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad (10F.2)$$

est une solution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps, il en est de même des combinaisons linéaires (10F.1). La fonction non physique  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)$  est un état propre de  $H$ , ce qui n'est pas le cas de la fonction d'onde physique  $\psi$ . Un paquet d'ondes ne possède donc pas d'énergie précise. Par contre, alors que  $\psi_{\mathbf{k}}$  n'est pas de carré sommable, on a

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= \int d\mathbf{k} \int d\mathbf{k}' g^*(\mathbf{k}) g(\mathbf{k}') e^{\frac{i}{\hbar} (E - E') t} \langle \varphi_{\mathbf{k}} | \varphi_{\mathbf{k}'} \rangle \\ &= \int d\mathbf{k} |g(\mathbf{k})|^2 = 1, \end{aligned} \quad (10F.3)$$

où nous avons utilisé l'orthogonalité (10.30) des états stationnaires de diffusion.

Nous allons à présent supposer que  $g(\mathbf{k})$  présente un pic prononcé autour de la valeur  $\mathbf{k}_0 = k_0 \mathbf{1}_z$  et qu'il est nul en dehors d'une petite région entourant ce pic. Dans ce cas,  $\psi$  représente une particule du faisceau dont le mouvement a une direction proche de celle de  $\mathbf{k}_0$  et dont l'énergie est proche de

$$E_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}. \quad (10F.4)$$

La condition (3) du §10.2.1 est ainsi approximativement respectée. Remarquons qu'un faisceau parfaitement aligné sur l'axe  $z$  et parfaitement monocinétique n'est pas possible. Pour cela,  $g(\mathbf{k})$  devrait être égal à  $\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$  et  $\psi(\mathbf{r}, t)$  serait proportionnel à  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)$  mais ce choix n'est pas possible car  $\psi$  ne serait pas normé. Au voisinage de  $\mathbf{k}_0$ , on peut approcher l'énergie  $E$  par

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} [\mathbf{k}_0 + (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)]^2 \approx E_0 + \frac{\hbar^2}{m} \mathbf{k}_0 \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = -E_0 + \hbar \mathbf{v}_G \cdot \mathbf{k} \quad (10F.5)$$

où l'on a introduit la *vitesse de groupe*

$$\mathbf{v}_G = \frac{\hbar \mathbf{k}_0}{m}. \quad (10F.6)$$

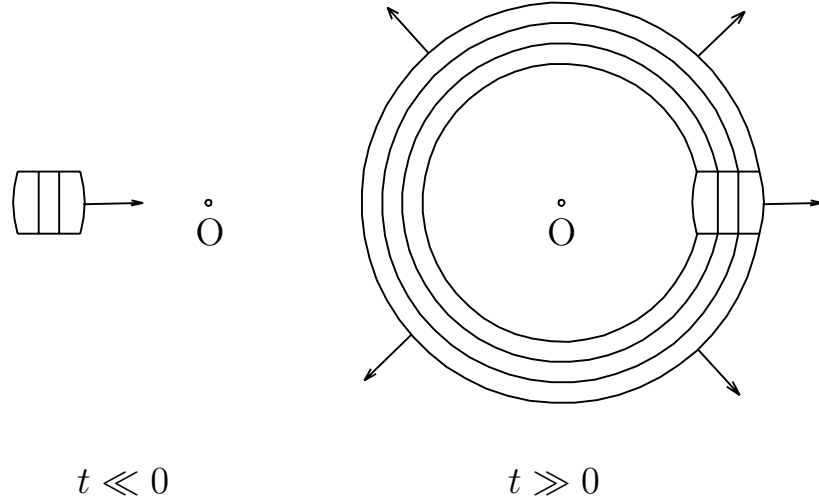


FIGURE 10F.1 – Comportement d'un paquet d'ondes avant et après sa diffusion par un potentiel centré à l'origine O, dont le petit cercle représente la zone d'action.

En utilisant (10.29), le comportement asymptotique de  $\psi(\mathbf{r}, t)$  s'écrit

$$\psi \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} (2\pi)^{-3/2} \int d\mathbf{k} g(\mathbf{k}) \left( e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + f_k(\Omega) \frac{e^{ikr}}{r} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}Et} := \psi_i + \psi_d. \quad (10F.7)$$

Étudions d'abord l'évolution du terme  $\psi_i$  qui correspond à l'onde plane incidente. En utilisant (10F.5), on obtient

$$\psi_i \approx e^{\frac{i}{\hbar}E_0t} (2\pi)^{-3/2} \int d\mathbf{k} g(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{v}_G t)} = e^{\frac{i}{\hbar}E_0t} \varphi_g(\mathbf{r} - \mathbf{v}_G t) \quad (10F.8)$$

où  $\varphi_g$  est la transformée de Fourier de  $g$ ,

$$\varphi_g(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} g(\mathbf{k}). \quad (10F.9)$$

La fonction  $\varphi_g(\mathbf{r})$  atteint son maximum au voisinage de  $r = 0$ . Elle est de carré sommable et s'étend sur une région de l'espace d'autant plus grande<sup>3</sup> que le domaine où  $g(\mathbf{k})$  n'est pas négligeable est petit. L'approximation (10F.8) de  $\psi_i$  revient à négliger une déformation du paquet d'ondes appelée *étalement* (voir l'annexe 3B de PQS). Dans la mesure où cet étalement est négligeable,  $\psi_i$  représente un paquet qui effectue un mouvement rectiligne uniforme à la vitesse de groupe (10F.6). Ce terme correspond bien aux propriétés physiques que l'on peut attendre de particules d'un faisceau presque monocinétique.

Pour étudier  $\psi_d$ , nous allons supposer que le support de  $g$  est suffisamment petit pour que l'on puisse considérer l'amplitude de diffusion  $f_k$  comme indépendante de l'énergie. Avec (10F.5), on peut alors écrire l'approximation

$$\psi_d \approx e^{\frac{i}{\hbar}E_0t} (2\pi)^{-3/2} \frac{f_k(\Omega)}{r} \int d\mathbf{k} g(\mathbf{k}) e^{i(kr - \mathbf{k}\cdot\mathbf{v}_G t)}.$$

3. Cette région doit être grande devant le domaine d'action du potentiel pour que  $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  puisse être défini par la condition asymptotique (10.29).



Comme  $\mathbf{k}$  est proche de  $\mathbf{k}_0$  qui est parallèle à l'axe  $z$ , on peut faire l'approximation

$$k \approx \mathbf{k} \cdot \mathbf{1}_z.$$

On obtient ainsi

$$\psi_d \approx e^{\frac{i}{\hbar} E_0 t} \frac{f_k(\Omega)}{r} \varphi_g(r\mathbf{1}_z - \mathbf{v}_G t) \quad (10F.10)$$

en utilisant (10F.9). Lorsque  $t$  est grand et négatif, l'argument de  $\varphi_g$  est la somme de deux grands vecteurs orientés dans la même direction. Dans ce cas, les fonctions de carré sommable  $\varphi_g$  et  $\psi_d$  sont négligeables comme le montre la figure 10F.1 pour  $t \ll 0$  où seul  $\psi_i$  apparaît. On retrouve ici le principe de causalité : il ne peut y avoir d'onde diffusée avant que la particule n'ait interagi avec le potentiel. Lorsque  $t$  est grand et positif, l'argument de  $\varphi_g$  dans (10F.10) peut être proche de zéro et les fonctions  $\varphi_g$  et  $\psi_d$  n'auront des valeurs non négligeables qu'aux alentours d'une sphère de rayon

$$r = v_G t.$$

Le terme  $\psi_d$  représente un paquet d'ondes sphérique qui apparaît après la collision et qui gonfle, entraîné par le paquet d'ondes  $\psi_i$  (voir la figure 10F.1 pour  $t \gg 0$ ). Cette onde sphérique sortante est modulée par  $f_k(\Omega)$ . La densité de probabilité d'observer la particule dans une direction donnée varie avec  $\Omega$  et diminue comme  $1/r^2$ .

Pour calculer la section efficace, on étudie les collisions avec la cible de paquets d'ondes correspondant à des paramètres d'impacts variés et on calcule le nombre de particules entrant dans le détecteur à l'angle  $\Omega$ . On peut démontrer que, sous des conditions très générales, on retrouve la définition (10.39) de la section efficace et que ce résultat *ne dépend pas de la forme du paquet d'ondes* (c'est-à-dire de  $\varphi_g$  ou de  $g$ ) avec une excellente approximation. La formule (10.39) est donc valable pour quasiment toutes les expériences que l'on rencontre en physique atomique ou nucléaire à des énergies non relativistes.

## Annexe 10G: Diffusion par un potentiel décroissant en $1/r$

### 10G.1 Diffusion coulombienne

Comme le potentiel coulombien entre les charges  $Z_1e$  et  $Z_2e$ ,

$$V_c(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (10G.1)$$

est exclu des méthodes précédentes par la condition (10.25), nous devons tout reprendre au début. Introduisons le paramètre sans dimension (positif ou négatif) de *Sommerfeld*, qui dépend de la vitesse relative  $v$ ,

$$\eta = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar v}. \quad (10G.2)$$

L'équation de Schrödinger est donnée par

$$\left( \Delta - \frac{2\eta k}{r} + k^2 \right) \psi_c(\mathbf{r}) = 0. \quad (10G.3)$$

La solution bornée de cette équation est la *fonction d'onde coulombienne*

$$\psi_c(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{ikz} {}_1F_1(-i\eta, 1, ik(r-z)) \quad (10G.4)$$

comme on peut le vérifier par calcul direct. La forme asymptotique de la fonction d'onde coulombienne  $\psi_c$  est

$$\psi_c(\mathbf{r}) \xrightarrow{|r-z| \rightarrow \infty} (2\pi)^{-3/2} \left( e^{i[kz + \eta \ln k(r-z)]} + f_c(\theta) \frac{e^{i(kr - \eta \ln 2kr)}}{r} \right) \quad (10G.5)$$

avec

$$f_c(\theta) = -\frac{\eta}{2k \sin^2 \frac{1}{2}\theta} e^{2i(\sigma_0 - \eta \ln \sin \frac{1}{2}\theta)} \quad (10G.6)$$

où

$$\sigma_0 = \arg \Gamma(1 + i\eta). \quad (10G.7)$$

L'expression (10G.5) présente une analogie mais aussi des différences avec (10.32). Le premier terme est une onde plane déformée par une phase  $\exp[i\eta \ln k(r-z)]$  qui varie lentement. Cette déformation n'est pas étonnante : comme la condition (10.25) n'est pas satisfaite, le potentiel influence la fonction d'onde de la particule même dans la région asymptotique. Le même effet est observé sur l'onde sphérique sortante. Dans les deux cas, la distorsion fait intervenir un logarithme, c'est-à-dire une fonction non bornée mais dont la croissance est très lente.

Lorsque l'on calcule les courants incident et diffusé associés aux deux termes de (10G.5), le terme dominant de chaque courant est encore donné par (10.33) ou par (10.35). Les termes logarithmiques ne contribuent qu'à l'ordre suivant. Par conséquent,

on peut interpréter  $f_c(\theta)$  comme une *amplitude de diffusion coulombienne*. Le même raisonnement qu'au §10.4.4 donne la section efficace de diffusion coulombienne, ou *section efficace de Rutherford*,

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega} = |f_c(\theta)|^2 = \frac{\eta^2}{4k^2 \sin^4 \frac{1}{2}\theta} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{16E^2 \sin^4 \frac{1}{2}\theta}. \quad (10G.8)$$

Cette formule est exactement la même que celle obtenue en mécanique classique. Cette section efficace est indépendante du signe des charges. La forme de sa distribution angulaire est indépendante de l'énergie. Remarquons que la section efficace totale n'existe pas car l'intégrale (10.3) diverge au voisinage de  $\theta = 0$ .

## 10G.2 Ondes sphériques coulombiennes

Comme le potentiel coulombien possède la symétrie sphérique, on peut aussi résoudre l'équation (10G.3) par séparation des variables. La séparation (10.68) permet d'écrire l'équation (10.69) dans le cas coulombien sous la forme

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\eta k}{r} + k^2 \right) u_{kl}(r) = 0. \quad (10G.9)$$

Les solutions de cette équation sont données par

$$u_{kl}(r) = AF_l(\eta, kr) + BG_l(\eta, kr), \quad (10G.10)$$

où  $F_l$  et  $G_l$  sont respectivement les fonctions coulombiennes *régulière* et *irrégulière*. La fonction  $F_l$  s'annule à l'origine tandis que  $G_l$  n'est pas bornée pour  $l > 0$ . Pour  $\eta = 0$ , on retrouve (10.20) car

$$F_l(0, kr) = \hat{j}_l(kr), \quad (10G.11)$$

$$G_l(0, kr) = \hat{n}_l(kr). \quad (10G.12)$$

Le wronskien de  $F_l$  et  $G_l$  est

$$F_l'G_l - F_lG_l' = 1 \quad (10G.13)$$

en accord avec (10B.8).

Les comportements asymptotiques de  $F_l$  et  $G_l$  sont donnés par

$$F_l(\eta, kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi - \eta \ln 2kr + \sigma_l), \quad (10G.14)$$

$$G_l(\eta, kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \cos(kr - \frac{1}{2}l\pi - \eta \ln 2kr + \sigma_l). \quad (10G.15)$$

Dans ces expressions apparaissent les *déphasages coulombiens*

$$\sigma_l = \arg \Gamma(l+1+i\eta) = \sigma_0 + \sum_{n=1}^l \arctan \frac{\eta}{n} \quad (10G.16)$$

dont (10G.7) est un cas particulier. En plus du déphasage  $\sigma_l$ , (10G.14) et (10G.15) contiennent un terme logarithmique  $\eta \ln 2kr$  qui croît lentement vers l'infini. Pour  $\eta = 0$ , on retrouve (10B.17) et (10B.18) en tenant compte de (10G.11) et (10G.12).

### 10G.3 Potentiel coulombien modifié par un terme à courte portée

L'interaction entre deux particules chargées n'est en général pas purement coulombienne. Si ces particules sont composites ou si d'autres interactions (comme l'interaction nucléaire) agissent entre elles, le potentiel coulombien est modifié par un terme à courte portée et la section efficace n'est plus donnée par (10G.8). Pour ce cas important, nous allons généraliser sans démonstration les formules du §10.6.

Nous supposons que le potentiel central  $V(r)$  vérifie la condition

$$r^2[V(r) - V_c(r)] \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0. \quad (10G.17)$$

Dans ce cas, le comportement asymptotique des fonctions radiales est donné par (10G.10), (10G.14), (10G.15) et (10.70) sous la forme

$$u_{kl}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi - \eta \ln 2kr + \sigma_l + \delta_l). \quad (10G.18)$$

Par rapport à une onde purement coulombienne  $F_l$  de comportement asymptotique (10G.14), on voit apparaître un *déphasage additionnel*  $\delta_l$ , qui s'ajoute au déphasage coulombien  $\sigma_l$ . Le déphasage additionnel est souvent appelé "déphasage" tout court. Il est obtenu en comparant la forme asymptotique d'une solution de l'équation radiale (10.69) avec (10G.18).

Les états stationnaires de diffusion deviennent des solutions de l'équation de Schrödinger avec le comportement asymptotique

$$\psi(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \psi_c(\mathbf{r}) + (2\pi)^{-3/2} f_{\text{add}}(\theta) \frac{e^{i(kr - \eta \ln 2kr)}}{r}, \quad (10G.19)$$

où  $f_{\text{add}}$  est l'*amplitude de diffusion additionnelle*. On peut démontrer comme au §10.6.3 qu'elle est donnée par l'expression

$$f_{\text{add}}(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{2i\sigma_l} (e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos \theta). \quad (10G.20)$$

D'après (10G.16),  $\sigma_l$  est nul pour  $\eta = 0$  et on retrouve alors (10.77). Les déphasages additionnels apparaissent dans (10G.20) de façon analogue aux déphasages d'un potentiel qui décroît asymptotiquement plus vite que  $1/r^2$ . Ils possèdent d'ailleurs presque les mêmes propriétés (continuité, signe, théorème de Levinson) à l'exception du comportement (10.87) à basse énergie. En particulier, la notion de résonance existe toujours pour un passage rapide du déphasage *additionnel* par  $\pi/2$ .

En combinant (10G.19) et (10G.5), on voit que l'amplitude de diffusion est donnée par

$$f(\theta) = f_c(\theta) + f_{\text{add}}(\theta). \quad (10G.21)$$

A l'aide de (10G.6) et (10G.20), on peut calculer la section efficace différentielle

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_c(\theta) + f_{\text{add}}(\theta)|^2. \quad (10G.22)$$

Ici aussi, la section efficace totale n'existe pas. Lorsque  $\theta$  est "petit", l'équation (10G.22) donne un résultat très proche de la section efficace de Rutherford. Le domaine angulaire où  $f_{\text{add}}$  est négligeable devant  $f_c$  diminue lorsque l'énergie augmente.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Particule dans un potentiel central</b>	<b>1</b>
1.1	Introduction . . . . .	1
1.1.1	Equation de Schrödinger . . . . .	1
1.1.2	Choix d'un système d'unités . . . . .	2
1.2	Equation de Schrödinger en coordonnées sphériques . . . . .	3
1.2.1	Opérateurs $\mathbf{r}$ , $\mathbf{p}$ et $\mathbf{L}$ en coordonnées sphériques . . . . .	3
1.2.2	Impulsion radiale . . . . .	4
1.2.3	Laplacien en coordonnées sphériques . . . . .	5
1.3	Séparation des variables angulaires . . . . .	5
1.3.1	Harmoniques sphériques . . . . .	5
1.3.2	Relation de fermeture . . . . .	6
1.3.3	Equation radiale . . . . .	7
1.4	Propriétés des solutions physiques de l'équation radiale . . . . .	8
1.4.1	Hypothèses sur le potentiel . . . . .	8
1.4.2	Singularité à l'origine . . . . .	9
1.4.3	Singularité à l'infini . . . . .	9
1.5	Propriétés d'un potentiel quelconque . . . . .	11
1.5.1	Propriétés générales des fonctions d'onde radiales . . . . .	11
1.5.2	Spectre lié et spectre continu . . . . .	13
1.5.3	Dégénérescence essentielle . . . . .	14
1.5.4	Fonctions radiales . . . . .	15
1.5.5	Relation de fermeture . . . . .	16
1.6	Parité . . . . .	17
	Annexe 1A : Laplacien en coordonnées sphériques . . . . .	19
	Annexe 1B : Oscillateur harmonique à trois dimensions . . . . .	21
	Annexe 1C : Potentiel coulombien attractif . . . . .	24
	Annexe 1D : Borne supérieure du nombre d'états liés . . . . .	26
<b>2</b>	<b>Le formalisme de la mécanique quantique</b>	<b>27</b>
2.1	Espace des états . . . . .	27
2.1.1	Introduction . . . . .	27
2.1.2	Espace des états et vecteurs-kets . . . . .	27
2.1.3	Produit scalaire . . . . .	28
2.1.4	Espace dual et vecteurs-bras . . . . .	29
2.1.5	Bras et kets généralisés . . . . .	31
2.2	Opérateurs linéaires . . . . .	32
2.2.1	Opérateur agissant dans $\mathcal{E}$ . . . . .	32

2.2.2	Opérateur agissant dans $\mathcal{E}^*$	32
2.2.3	Commutateur	32
2.2.4	Élément de matrice d'un opérateur	33
2.2.5	Opérateur adjoint	34
2.2.6	Opérateurs hermitiques	35
2.2.7	Notations de Dirac et conjugaison hermitique	36
2.3	Bases et représentations	37
2.3.1	Base discrète	37
2.3.2	Projecteurs	38
2.3.3	Représentation dans une base discrète	39
2.3.4	Base continue	41
2.3.5	Représentation dans une base continue	41
2.3.6	Représentation $ \mathbf{r}\rangle$	42
2.3.7	Représentation $ \mathbf{p}\rangle$	43
2.4	Observables	43
2.4.1	Valeurs propres et vecteurs propres	43
2.4.2	Propriétés des opérateurs hermitiques	44
2.4.3	Définition d'une observable	45
2.4.4	Les observables $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$	47
2.5	Ensemble complet d'observables qui commutent	47
2.5.1	Observables qui commutent	47
2.5.2	Définition	48
2.5.3	ECOC minimal	49
2.5.4	Deux remarques importantes	50
Annexe 2A : Correspondance entre les opérateurs de $\mathcal{E}$ et de $\mathcal{E}^*$		51
Annexe 2B : Opérateurs unitaires		52
Annexe 2C : Détermination des valeurs et des vecteurs propres d'un opérateur		53
Annexe 2D : Observables $\hat{\mathbf{r}}$ et $\hat{\mathbf{p}}$		54
2D.1	Observable $\hat{\mathbf{r}}$	54
2D.2	Observable $\hat{\mathbf{p}}$	54
Annexe 2E : Base commune à deux observables qui commutent		56
<b>3</b>	<b>Les postulats et leur interprétation</b>	<b>57</b>
3.1	Introduction	57
3.2	Énoncé des postulats	58
3.2.1	Postulat I (Etat d'un système)	58
3.2.2	Postulat II (Description des grandeurs physiques)	58
3.2.3	Postulat III (Mesure d'une grandeur physique)	58
3.2.4	Postulat IV (Probabilité d'un résultat)	59
3.2.5	Postulat V (Réduction du paquet d'ondes)	60
3.2.6	Postulat VI (Evolution du système)	61
3.3	Règle de correspondance	61
3.4	Application à une particule sans spin	62
3.4.1	Equation de Schrödinger	62
3.4.2	Densité de probabilité	64
3.4.3	Courant de probabilité	65
3.5	Principe de superposition	66

3.6	Relations d'incertitude de Heisenberg . . . . .	67
3.6.1	Valeur moyenne d'une observable . . . . .	67
3.6.2	Ecart quadratique moyen . . . . .	67
3.6.3	Relations d'incertitude . . . . .	68
3.6.4	Principe d'incertitude . . . . .	69
	Annexe 3A : Opérateur d'évolution . . . . .	71
	Annexe 3B : Points de vue de Schrödinger et de Heisenberg . . . . .	73
3B.1	Point de vue de Schrödinger . . . . .	73
3B.2	Point de vue de Heisenberg . . . . .	73
3B.3	Constantes du mouvement . . . . .	74
3B.4	Relation avec la mécanique classique . . . . .	74
	Annexe 3C : Hamiltonien d'une particule chargée dans un champ magnétique	76
	Annexe 3D : Quelques commentaires sur les postulats . . . . .	78
	Annexe 3E : Relation d'incertitude temps-énergie . . . . .	80
<b>4</b>	<b>Systèmes de particules</b>	<b>81</b>
4.1	Produit tensoriel d'espaces d'états . . . . .	81
4.1.1	Définition . . . . .	81
4.1.2	Produit tensoriel d'opérateurs . . . . .	82
4.2	Equation de Schrödinger pour $N$ particules . . . . .	83
4.3	Impulsion totale . . . . .	85
4.4	Séparation du mouvement du centre de masse . . . . .	86
4.4.1	Principe . . . . .	86
4.4.2	Changement de coordonnées . . . . .	87
4.4.3	Hamiltonien . . . . .	88
4.4.4	Energies et états propres . . . . .	89
	Annexe 4A : Coordonnées de Jacobi . . . . .	91
	Annexe 4B : Systèmes de deux particules . . . . .	92
	Annexe 4C : Systèmes hydrogénoïdes . . . . .	94
<b>5</b>	<b>L'oscillateur harmonique</b>	<b>96</b>
5.1	Introduction . . . . .	96
5.2	Quantification de l'oscillateur harmonique à une dimension . . . . .	97
5.2.1	Hamiltonien . . . . .	97
5.2.2	Opérateurs de création et d'annihilation . . . . .	98
5.2.3	Spectre . . . . .	99
5.2.4	Etats propres . . . . .	101
5.3	L'oscillateur harmonique à trois dimensions . . . . .	103
	Annexe 5A : Fonctions d'onde . . . . .	105
	Annexe 5B : Représentation matricielle . . . . .	107
<b>6</b>	<b>Les moments cinétiques</b>	<b>108</b>
6.1	Le moment cinétique orbital . . . . .	108
6.2	Théorie générale du moment cinétique . . . . .	109
6.2.1	Définition d'un moment cinétique . . . . .	109
6.2.2	Opérateur $J^2$ . . . . .	110
6.2.3	Opérateurs éleveur et abaisseur . . . . .	110

6.2.4	Spectres de $J^2$ et $J_z$ . . . . .	112
6.2.5	Propriétés de $J_+$ et $J_-$ . . . . .	114
6.2.6	Cas général . . . . .	115
6.3	Le spin . . . . .	117
6.3.1	Importance physique . . . . .	117
6.3.2	Définitions . . . . .	119
6.3.3	Propriétés d'un spin 1/2 . . . . .	120
6.4	Composition de moments cinétiques . . . . .	121
6.4.1	Les moments cinétiques d'une particule . . . . .	121
6.4.2	Somme de deux moments cinétiques . . . . .	123
6.4.3	Les ECOC du problème . . . . .	124
6.4.4	Construction itérative des états propres de $J^2$ . . . . .	125
6.4.5	Les relations triangulaires . . . . .	128
6.4.6	Les coefficients de Clebsch-Gordan . . . . .	129
6.4.7	Cas général . . . . .	130
6.5	Coefficients de Clebsch-Gordan et coefficients $3jm$ . . . . .	130
6.5.1	Relations d'unitarité . . . . .	130
6.5.2	Les coefficients $3jm$ . . . . .	132
6.5.3	Propriétés de symétrie . . . . .	133
Annexe 6A : Moment magnétique orbital . . . . .		134
Annexe 6B : Représentation matricielle d'un spin . . . . .		135
Annexe 6C : Spineurs d'une particule de spin 1/2 . . . . .		137
Annexe 6D : Valeurs propres et états propres de $J^2$ en représentation matricielle		139
6D.1	Principe . . . . .	139
6D.2	Valeurs propres . . . . .	139
6D.3	Vecteurs propres . . . . .	141
6D.4	Démonstration de (6D.5) et (6D.6) . . . . .	141
Annexe 6E : Relations de récurrence entre coefficients de Clebsch-Gordan . .		143
Annexe 6F : Composition de trois moments cinétiques . . . . .		144

## 7 Méthodes d'approximation pour l'équation de Schrödinger stationnaire 145

7.1	Introduction . . . . .	145
7.2	Principe de la méthode des perturbations . . . . .	146
7.3	Perturbation d'un niveau non dégénéré . . . . .	148
7.3.1	Energie au premier ordre . . . . .	148
7.3.2	Etat propre au premier ordre . . . . .	148
7.3.3	Energie au deuxième ordre . . . . .	149
7.4	Perturbations d'un niveau dégénéré . . . . .	150
7.4.1	Energies au premier ordre . . . . .	150
7.4.2	Etats propres à l'ordre zéro . . . . .	151
7.4.3	Observables qui commutent avec $H_0$ et $H_1$ . . . . .	151
7.5	Principe de la méthode des variations . . . . .	152
7.5.1	Ket d'essai et fonctionnelle . . . . .	152
7.5.2	Théorème de Ritz . . . . .	153
7.5.3	Intérêt . . . . .	153
7.6	Etude variationnelle de l'état fondamental . . . . .	154



7.6.1	Inégalité . . . . .	154
7.6.2	Application au calcul approché de $E_0$ . . . . .	155
7.7	Méthode variationnelle des combinaisons linéaires . . . . .	155
7.7.1	Principe et équations . . . . .	155
7.7.2	Interprétation . . . . .	156
7.7.3	Observables qui commutent avec $H$ . . . . .	158
Annexe 7A : Sommation de la correction du second ordre . . . . .		159
Annexe 7B : Corrections d'ordre supérieur dans le cas dégénéré . . . . .		160
Annexe 7C : Perturbations de niveaux presque dégénérés . . . . .		161
Annexe 7D : Application de la méthode variationnelle aux états excités . . . . .		162
Annexe 7E : Démonstration du théorème 7.3 . . . . .		163

## 8 Méthodes d'approximation pour l'équation de Schrödinger dépendant du temps 164

8.1	Introduction . . . . .	164
8.2	Méthode des perturbations . . . . .	165
8.2.1	Hypothèses . . . . .	165
8.2.2	Système différentiel équivalent à l'équation de Schrödinger . . . . .	166
8.2.3	Résolution par perturbations . . . . .	167
8.2.4	Probabilités de transition . . . . .	168
8.3	Perturbation constante . . . . .	169
8.4	“Règle d'or” . . . . .	171
8.4.1	Transitions vers des états du spectre continu . . . . .	171
8.4.2	Densité d'états . . . . .	172
8.4.3	Probabilité de transition par unité de temps . . . . .	172
8.4.4	Règle d'or . . . . .	173
8.4.5	Interprétation . . . . .	174
8.5	Transitions électromagnétiques . . . . .	174
8.5.1	Hamiltonien d'interaction et densité de niveaux . . . . .	174
8.5.2	Approximation des grandes longueurs d'onde . . . . .	176
8.5.3	Probabilités de transition par unité de temps dans le spectre de l'hydrogène . . . . .	177
8.5.4	Transitions dipolaires électriques . . . . .	177
Annexe 8A : Approximation soudaine . . . . .		179
Annexe 8B : Approximation adiabatique . . . . .		181
8B.1	Principe . . . . .	181
8B.2	Système différentiel . . . . .	181
8B.3	Théorème adiabatique . . . . .	183
8B.4	Approximation adiabatique . . . . .	183
Annexe 8C : Calcul perturbatif de l'opérateur d'évolution . . . . .		184
Annexe 8D : Désintégration d'un état discret couplé à des états continus . . . . .		185
8D.1	Définition du problème et hypothèses . . . . .	185
8D.2	Résolution approchée . . . . .	186
8D.3	Interprétation physique . . . . .	188
8D.4	Démonstration de la formule (8D.20) . . . . .	189

<b>9</b>	<b>Opérateur densité</b>	<b>191</b>
9.1	Introduction . . . . .	191
9.2	Opérateur densité d'un état pur . . . . .	192
9.2.1	Définitions . . . . .	192
9.2.2	Propriétés de l'opérateur densité . . . . .	192
9.2.3	Opérateur densité et postulats . . . . .	193
9.3	Opérateur densité d'un mélange statistique d'états . . . . .	195
9.3.1	Définition . . . . .	195
9.3.2	Propriétés de l'opérateur densité . . . . .	196
9.3.3	Interprétation physique d'un opérateur densité . . . . .	197
9.3.4	Critère d'état pur . . . . .	198
	Annexe 9A : Propriétés de la trace d'un opérateur . . . . .	200
	Annexe 9B : Matrices densités . . . . .	202
9B.1	Propriétés des matrices densités . . . . .	202
9B.2	Populations . . . . .	202
9B.3	Cohérences . . . . .	203
9B.4	Bases particulières . . . . .	203
	Annexe 9C : Opérateur densité d'un spin non polarisé . . . . .	205
<b>10</b>	<b>Eléments de théorie des collisions</b>	<b>206</b>
10.1	Les expériences de collision . . . . .	206
10.1.1	Principe d'une expérience . . . . .	206
10.1.2	Types d'expériences . . . . .	207
10.1.3	Lois de conservation . . . . .	208
10.2	Notion de section efficace . . . . .	209
10.2.1	Hypothèses . . . . .	209
10.2.2	Section efficace différentielle . . . . .	210
10.2.3	Section efficace totale . . . . .	211
10.3	Etats stationnaires d'une particule libre . . . . .	211
10.3.1	Hamiltonien et ECOC . . . . .	211
10.3.2	Ondes planes . . . . .	212
10.3.3	Ondes sphériques libres . . . . .	212
10.3.4	Développement d'une onde plane en ondes sphériques libres . . . . .	213
10.4	Etats stationnaires de diffusion . . . . .	214
10.4.1	Hypothèses sur le potentiel . . . . .	214
10.4.2	Définition . . . . .	215
10.4.3	Interprétation physique approximative . . . . .	216
10.4.4	Section efficace différentielle théorique . . . . .	217
10.5	Développement et approximation de Born . . . . .	218
10.5.1	Principe . . . . .	218
10.5.2	Equation intégrale de la diffusion . . . . .	218
10.5.3	Fonction de Green d'une particule libre . . . . .	219
10.5.4	Amplitude de diffusion formelle . . . . .	219
10.5.5	Développement de Born . . . . .	220
10.5.6	Approximation de Born . . . . .	221
10.5.7	Validité de l'approximation de Born . . . . .	223
10.6	Méthode des déphasages . . . . .	223

10.6.1	Principe . . . . .	223
10.6.2	Solutions de l'équation radiale . . . . .	224
10.6.3	Amplitude de diffusion . . . . .	226
10.6.4	Sections efficaces . . . . .	227
10.6.5	Validité de la méthode des déphasages . . . . .	228
10.6.6	Propriétés des déphasages . . . . .	229
10.6.7	Résonnances . . . . .	230
Annexe 10A	: Référentiels du laboratoire et du centre de masse . . . . .	235
Annexe 10B	: Fonctions de Bessel sphériques . . . . .	239
Annexe 10C	: Propriétés des ondes sphériques libres . . . . .	241
Annexe 10D	: Relation entre ondes planes et ondes sphériques libres . . . . .	242
Annexe 10E	: Propriétés des états stationnaires de diffusion . . . . .	244
Annexe 10F	: Théorie des collisions à partir de paquets d'ondes . . . . .	246
Annexe 10G	: Diffusion par un potentiel décroissant en $1/r$ . . . . .	249
10G.1	Diffusion coulombienne . . . . .	249
10G.2	Ondes sphériques coulombiennes . . . . .	250
10G.3	Potentiel coulombien modifié par un terme à courte portée . . . . .	251